COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 FÉVRIER 1898,

PRÉSIDENCE DE M. WOLF.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Actions chimiques de l'effluve électrique. Oxydes de carbone et azote. Systèmes gazeux;* par M. BERTHELOT.

« Examinons maintenant l'action de l'effluve sur les composés carbonés oxygénés, mis en présence de l'azote libre, afin de les comparer avec les carbures d'hydrogène. Dans un sujet aussi vaste que celui que j'ai entrepris, il est nécessaire d'établir d'abord les grandes lignes expérimentales, c'est-à-dire de déterminer les limites des phénomènes et les rapports suivant lesquels les éléments s'unissent pour former des composés condensés. Je me propose de revenir ensuite sur l'étude individuelle des plus intéressants. Nous commencerons, dans le présent Mémoire, par les composés binaires, tels que l'oxyde de carbone et l'acide carbonique; puis nous étudierons les composés ternaires de diverses fonctions, alcools et éthers, aldéhydes et acides.

A. — OXYDES DE CARBONE.

I. — Oxyde de carbone proprement dit.

» (1). *Oxyde de carbone pur*. — Ce corps soumis à l'influence de l'effluve se transforme en un sous-oxyde, C^4O^3, d'après les expériences de Brodie et les miennes ([1]) :

$$5CO = C^4O^3 + CO^2.$$

Ce sous-oxyde est solide, brun, soluble dans l'eau, en formant une liqueur acide.

» (2). *Oxyde de carbone et azote*. — Volumes égaux; douze heures. Au bout de ce temps, on retrouve l'azote sans aucun changement; les deux tiers environ de l'oxyde de carbone étant changés en sous-oxyde et acide carbonique, par une action indépendante.

» (3). *Oxyde de carbone et hydrogène*. — *Excès d'hydrogène :*

$$100CO + 244H^2.$$

Vingt-quatre heures d'effluve.

» Tout l'oxyde de carbone a disparu, en même temps qu'un volume très sensiblement égal d'hydrogène, sans qu'il y ait production d'acide carbonique. Point d'acétylène. Le produit condensé pur répond dès lors à la formule d'un hydrate de carbone

$$(CH^2O)^n \quad \text{ou} \quad (CH^2O)^n - mH^2O.$$

» Ce n'est pas de l'aldéhyde méthylique ([2]), mais un polymère; ou plutôt un mélange de polymères, les uns insolubles dans l'eau, les autres solubles. On peut isoler ces derniers par une évaporation ménagée; une température plus élevée les carbonise, avec odeur de caramel. Ils ne réduisent pas le tartrate cupropotassique; mais ils exercent une action réductrice, peu marquée d'ailleurs, sur l'azotate d'argent.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 72.

([2]) Il est possible que cet aldéhyde se forme aux débuts, pour disparaître par la suite.

Cf. Losanitsch et Jovitschitsch, *Bull. de l'Ac. royale de Belgique*, 3e série, t. XXXIV, p. 269-277, et Hemptine, même Recueil. Leurs expériences répondent à des conditions différentes, la limite des phénomènes n'ayant pas été recherchée par ces savants.

» (4). *Oxyde de carbone et hydrogène. — Excès d'oxyde de carbone :* $100CO + 50,6H^2$. Vingt-quatre heures. — Tout l'hydrogène a disparu. Il reste $23^{vol},3$ de CO. Pas d'acide carbonique.

» Rapports des éléments condensés :

$$3CO : 2H^2 \quad \text{ou} \quad C^3H^4O^3.$$

» Ces rapports sont ceux de l'acide pyruvique. Ils répondent aussi à un hydrate de carbone, avec addition d'oxyde de carbone

$$2CH^2O + CO^2,$$

ou à un hydrate de carbone oxydé

$$C^6H^8O^4 + O^2,$$

comparable aux oxycelluloses.

» Le produit offre une odeur alcoolique fugace, provenant d'une trace de matière. Sa dissolution aqueuse exerce des actions réductrices, peu prononcées d'ailleurs, sur le tartrate cupropotassique et sur le chlorure mercurique neutre. Elle réduit mieux l'azotate d'argent ammoniacal.

» La matière soluble, isolée par évaporation ménagée, puis calcinée, se carbonise, en développant une odeur de caramel, avec nuance butyrique.

» (5). *Oxyde de carbone, hydrogène et azote* ($1^v + 2^v + 1^v$) :

$$100CO + 216,2\,H^2 + 113,2\,Az^2 \text{ (vingt-quatre heures).}$$

» Il ne reste ni acide carbonique, ni oxyde de carbone, ni hydrocarbure, ni ammoniac

H^2 disparu..................	147,1	Rapport 1 : 3,04
Az^2 absorbé.................	48,4	

» Rapports des éléments condensés :

$$CO : Az : H^3, \qquad \text{soit} \qquad CO + AzH^3.$$

» Ainsi, en présence d'un excès notable d'hydrogène, nous avons les rapports

$$CH^3AzO$$

c'est-à-dire ceux du formamide, ou plutôt d'un amide tel que

$$(CHO.AzH^2)^n \qquad \text{ou} \qquad (CHAz)^n, mH^2O + (n-m)H^2O$$

dérivé de cet hydrate de carbone $(CH^2O)^n$, qui résulte de l'action directe de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone.

» (6). *Oxyde de carbone, hydrogène et azote* ($2^v + 3^v + 1^v$). — Les excès d'hydrogène et d'azote sont faibles ici :

$$100\,CO + 158,3\,H^2 + 62,5\,Az^2 \text{ (vingt-quatre heures).}$$

» Il ne reste ni acide carbonique, ni oxyde de carbone, ni gaz hydrocarboné, ni gaz ammoniac

H^2 disparu....................	131	Rapport 1 : 3,27
Az^2 absorbé....................	40	

» Rapports des éléments condensés :

$$CO : H^{2,6} : Az^{0,4}, \quad \text{soit} \quad CO + 0,8\,AzH^3, \quad \text{ou} \quad C^5H^4Az^4O + 4H^2O;$$

c'est la formule de la sarcine.

» Cependant si l'on tient compte de la condensation simultanée d'un excès de CO, rendue possible par l'insuffisance de l'hydrogène, ces rapports pourraient répondre à la relation plus simple $(CO.AzH^3)^n$, signalée plus haut. En réalité, il n'y a ici ni acide cyanhydrique, ni acide formique. Le produit est un mélange de matières solubles dans l'eau, lesquelles dégagent de l'ammoniaque par ébullition avec un alcali, et d'une matière insoluble, décomposable par calcination, avec odeur de corne brûlée et formation d'alcalis pyrogénés, de l'ordre de la quinoléine.

» D'après ces résultats, la réaction simultanée de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur l'azote développe des composés azotés complexes et condensés. Mais la quantité de matière sur laquelle j'opérais était trop petite pour tenter la séparation de ces composés. En définitive, ils dérivent, par substitution amidée, des hydrates de carbone qui se forment dans l'action de l'effluve sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

» Rappelons ici les alcalis exempts d'oxygène dérivés du glucose, que M. Tanret a obtenus par la réaction de l'ammoniaque. Mais les composés amidés dérivés de l'oxyde de carbone sont remarquables par leur plus grande richesse en azote; cet élément y étant contenu à atomes égaux avec le carbone, précisément comme dans l'acide cyanhydrique et ses dérivés.

» On peut en rapprocher notamment les polymères de l'acide cyanhydrique, tels que le dérivé amidé du nitrile malonique $C^3H(AzH^2)Az^2$; ou bien encore l'acétocyanamide, $C^4H^6Az^4O$, et certains corps congénères de la xanthine et de la série urique, tels que les principes de transformation de l'acide cyanhydrique signalés par M. A. Gautier. Toute cette famille se

rattache étroitement à l'acide formique et, par conséquent, à son anhydride, l'oxyde de carbone.

II. — Acide carbonique.

» (1). *Acide carbonique pur.* — J'ai observé précédemment ([1]) que l'acide carbonique, soumis à l'action de l'effluve, pendant douze heures, se décompose, en produisant à la fois un gaz doué de propriétés très oxydantes (acide percarbonique), de l'oxyde de carbone, et le sous-oxyde de carbone précédemment signalé. Ceci s'observe en l'absence du mercure, et la réaction a lieu même en présence d'un excès d'oxygène. Si l'on opère sur le mercure, l'excès d'oxygène est absorbé par ce métal; mais on continue à obtenir du sous-oxyde. J'ai répété récemment cette dernière expérience.

» (2). *Acide carbonique et hydrogène.* — Il faut opérer avec une dose d'hydrogène double de celle employée pour l'oxyde de carbone.

» Soit $CO^2 + 2H^2$ (six heures) :

Gaz initial........	$CO^2 = 100$	Gaz final.......	$CO^2 = 3$
»	$H^2 = 220$	»	$H^2 = 27$

» Rapports des éléments condensés :

$$CH^4O^2 \quad \text{soit} \quad (CH^2O)^n + nH^2O.$$

» Le produit est en effet constitué par quelques gouttelettes d'un sirop aqueux, doué d'une odeur semblable à celle de l'acide acétique. Cette odeur disparaît presque aussitôt par évaporation et il reste une matière fixe et carbonisable par la chaleur, avec odeur de caramel.

» Cette matière, d'ailleurs, ne contenait pas d'aldéhyde méthylique; les réactions successives de l'ammoniaque et de l'eau bromée ayant donné des résultats négatifs. C'est un hydrate de carbone, congénère des sucres, identique avec celui que fournit l'oxyde de carbone; sans doute avec une trace d'acide acétique isomérique.

» (3). *Acide carbonique, azote et hydrogène* ($1^v + 1^v + 3^v$) :

Gaz initial.......	$CO^2 = 100$	Gaz final......	CO^2, CO nuls
	$Az^2 = 125$		$Az^2 = 46,7$
	$H^2 = 300$		$H^2 = 46,7$

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 143 et 144.

» Le produit, traité par l'eau, forme une liqueur spontanément effervescente, contenant de l'azotite d'ammoniaque.

» Rapports des éléments condensés :

$$CO^2 H^{5,03} Az^{1,57};$$

soit

$$CO Az H^3 + H^2 O + Az^{0,57}$$

ou

$$4(CHO . Az H^2) + Az O^2, Az H^4 + 2 H^2 O;$$

c'est-à-dire un mélange du composé amidé que donne l'oxyde de carbone, avec l'azotite d'ammoniaque dissous dans 2 molécules d'eau. Peut-être s'agit-il ici d'une combinaison azoïque proprement dite, dissociable par l'eau. En tous cas, l'addition de l'eau avec le produit récemment obtenu manifeste, à froid, les réactions de l'acide azoteux, de l'ammoniaque, ainsi que l'effervescence lente des dissolutions de l'azotite. J'ai retrouvé la même formation avec d'autres corps, notamment les acides acétique et propionique, ainsi qu'il sera dit plus loin.

» (4). *Acide carbonique, azote et hydrogène* ($1^v + 1^v + 2^v$); vingt-quatre heures :

Gaz initial.......	$CO^2 = 100$	Gaz final.......	CO^2, CO nuls
	$H^2 = 200$		$H^3 = 13,5$
	$Az^2 = 114$		$Az^2 = 64,8$

» Rapports des éléments condensés :

$$CH^{3,73} Az O^2; \quad \text{soit } CH^{0,73} O^2 + Az H^3 \quad \text{ou} \quad CH^{1,73}(Az H^2) O^2,$$

formule voisine de $CO Az H^2, H^2 O$, ou plutôt d'un composé amidé qui dériverait, par substitution, d'un générateur plus oxydé que l'oxyde de carbone, tel qu'un dérivé uréique complexe. Mais je n'insiste pas, de tels produits nécessitant une étude plus spéciale.

» En résumé :

» 1° L'oxyde de carbone et l'acide carbonique, en réagissant sur un excès d'hydrogène, se condensent sous l'influence de l'effluve électrique en hydrates de carbone

$$\left.\begin{array}{l} n(CO + H^2) \\ n(CO^2 + 2H^2) \end{array}\right\} = C^n H^{2n} O^n - m H^2 O.$$

» Cette formation doit être rapprochée à la fois des réactions physiolo-

giques qui condensent l'acide carbonique et l'eau, en formant également des hydrates de carbone dans les végétaux, et des réactions pyrogénées qui ont pour point de départ la formation du résidu CH^2O, dans la distillation sèche des sels de l'acide formique : ces derniers dérivent pareillement de la réaction de l'oxyde de carbone et de l'eau.

» En effet, qu'il me soit permis de rappeler que j'avais, dès l'origine de mes recherches sur la synthèse des carbures d'hydrogène en 1860 ([1]), insisté sur la genèse de ce résidu CH^2O

$$2\,CHMO^2 = CH^2O + CO^3M$$

et sur sa métamorphose pyrogénée, d'abord en formène

$$2\,CH^2O = CO^2 + CH^4,$$

et consécutivement, par perte d'hydrogène, en carbures condensés C^nH^{2n}. J'ai particulièrement insisté, dans mes *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en Chimie organique*, professées au Collège de France en 1864 ([2]), sur les relations que la formation de ce groupement CH^2O, dérivé pareillement de l'acide carbonique et de l'eau, établit entre les mécanismes de condensation moléculaire, qui règlent à la fois la synthèse physiologique des principes végétaux et la synthèse pyrogénée des carbures d'hydrogène. Les expériences actuelles montrent que les synthèses électriques procèdent également du même groupement et des mêmes composés binaires. Elles sont dès lors en connexion étroite avec la première série de mes expériences de synthèse.

» 2° Dans la réaction des oxydes de carbone et de l'hydrogène, sous l'influence de l'effluve, si l'hydrogène fait en partie défaut, on obtient des composés condensés plus oxydés.

» 3° Ajoutons de l'azote aux mélanges de l'hydrogène avec les oxydes de carbone; nous obtenons, si ces oxydes ne sont pas en excès, des composés, très riches en azote, de la formule

$$(COH^3Az)^n, \quad \text{ou} \quad (COH^3Az)^n - mH^2O,$$

composés dont la formule répondrait à celle des polymères de l'acide cyan-

---

([1]) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I; p. 13 et 24. Ce résidu était écrit en équivalents CHO.

([2]) Publiées la même année chez Gauthier-Villars. Voir p. 181.

hydrique et de leurs hydrates, et plus spécialement des corps de la série urique, ou xanthinique.

» Si les oxydes de carbone sont en excès, les composés azotés résultant de leur condensation se rattachent aux mêmes séries, ainsi qu'à la série des uréides.

» 4° Dans les cas où il se forme de l'eau libre au cours de ces réactions, ce qui arrive particulièrement en partant de l'acide carbonique, on voit apparaître l'azotite d'ammoniaque, produit normal de la fixation de l'azote sur les éléments de l'eau.

» Tels sont les caractères fondamentaux des réactions de l'effluve, poussées à leur limite, sur les mélanges que les oxydes du carbone constituent avec l'hydrogène et l'azote. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Actions chimiques de l'effluve électrique. — Alcools et dérivés éthérés, en présence de l'azote;* par M. **Berthelot.**

« Je vais examiner les réactions de l'effluve électrique sur les alcools en présence de l'azote : alcools méthylique, éthylique, propylique normal et isopropylique, allylique; ces réactions étant poussées jusqu'à leur limite. J'y joindrai quelques essais qualitatifs sur les phénols de diverses valences; puis j'exposerai des expériences, toujours poussées jusqu'à la limite, avec les composés alcooliques formés par déshydratation, tels qu'un éther simple, l'éther glycolique ou pseudoxyde d'éthylène, et les éthers dialcooliques: méthylique et éthylique (éther ordinaire). Ces expériences ont été exécutées les unes sur les éthers gazeux, lorsque leur tension de vapeur est suffisante, les autres sur un poids connu des alcools, contenu dans une petite ampoule, poids calculé de façon à maintenir le composé en présence d'un excès de gaz azote. Voici les résultats :

I. — Alcool méthylique : CH^4O.

» (1). *Alcool méthylique :* $0^{gr},0515$; Az $= 11^{cc},5$ (vingt-quatre heures). Gaz dégagés : $H^2 = 18^{cc},5$; $CO = 0^{cc},9$. Az^2 absorbé $= 9^{cc},4$ (pour les mêmes *h* et *t*).

» Le volume des gaz étant connu, ainsi que les conditions de pression et de température, on trouve que les chiffres obtenus pour le produit condensé répondent aux rapports des éléments suivants :

$$CH^4O + \frac{1}{2}Az - H;$$

soit

$$C^4H^{12}Az^2O^4 \quad \text{ou} \quad [C^2H(HO)(AzH^2) + H^2O]^2.$$

» Ce serait la formule d'un composé de l'ordre des amidines, ou de leurs hydrates, congénère du dérivé du formène $(C^2H.AzH^2)^n$, signalé dans une Note précédente, et offrant le même rapport atomique entre le carbone et l'amide.

» (2). L'expérience suivante se rapporte aux débuts de la réaction, c'est-à-dire à un moment où l'absorption de l'azote étant à peine commencée, la réaction ne représente guère que les débuts de la décomposition propre de l'alcool méthylique. On opérait sur $CH^4O = 0^{gr},55$: $Az^2 = 14^{cc},0$; gaz obtenus : 37^{cc} (réduits à h et t initiaux) :

	cc
H^2	16,3
CH^4	4,7
CH^4O (vapeur)	2,6
CO^2	0,5
CO	1,2
Az^2	11,7
	37,0

» Az absorbé $2^{cc},3$.

» La formation des gaz observés répond à la coexistence de réactions simples, telles que

$$(1) \qquad n\,CH^4O = (CH^2O)^n + nH^2,$$

réaction dominante, comme l'atteste la forte dose de l'hydrogène formé. Elle se traduit par la formation de produits condensés, faciles à constater et comparables aux dérivés polymérisés des oxydes de carbone et des carbures d'hydrogène,

$$(2) \qquad 2\,CH^4O = CH^4 + CO^2 + 2H^2$$

et consécutivement, $CH^4O + H^2 = CH^4 + H^2O$;

$$(3) \qquad CH^4O = CO + 2H^2.$$

» (3). Une autre expérience a eu pour objet d'examiner un degré plus avancé de la réaction, encore éloignée de sa limite :

$$CH^4O = 0^{gr},181 ; Az^2 = 12^{cc},2.$$

» Après une heure trente minutes, : gaz recueillis $71^{cc},5$ (réduits à *h* et *t* initiaux):

	cc
H^2	42,8
CH^4	11,0
CH^4O (vapeur)	1,2
CO	5,4
CO^2	5,0
Az^2	6,1
	71,5

» Az absorbé $6^{cc},1$; soit $\frac{Az}{10}$ pour CH^4O initial; l'absorption n'ayant atteint que le cinquième de sa limite.

» Pour CH^4O, il s'est formé $\frac{1}{3,5}H^2$; $\frac{1}{13}CH^4$; $\frac{1}{30}CO$; $\frac{1}{30}CO^2$.

» L'hydrogène a crû ainsi, un peu au delà de la moitié de sa proportion finale; le formène a crû aussi proportionnellement à l'hydrogène, sauf à disparaître dans la dernière période de l'expérience; de même pour l'oxyde de carbone. Ceci montre que les réactions décomposantes du début ont continué à se développer, pendant que l'azote commençait à s'absorber.

II. — Alcool éthylique : C^2H^6O.

» (1). *Alcool éthylique*, $0^{gr},056$. — $Az^2 = 19^{cc},1$ (vingt-quatre heures). Gaz (réduits aux mêmes *h* et *t*):

	cc
H^2	26,8
CO^2	0,2
Az^2	8,2
	35,2
Az^2 absorbé	10,9

» Tout calcul fait, on trouve :

» Rapports des éléments condensés :

$$C^2H^6O - H^2 + Az^{0,8};$$

soit

$$C^{10}H^{20}Az^4O^5 \quad \text{ou} \quad C^{10}H^{10}Az^4, 5H^2O.$$

» L'hydrogène éliminé par une molécule d'alcool éthylique est double de l'hydrogène éliminé par une molécule d'alcool méthylique.

» On pourrait simplifier la formule précédente, en admettant qu'un cinquième de l'alcool se fût transformé séparément sans absorber d'azote,

le rapport atomique entre l'hydrogène éliminé et l'azote fixé étant celui de 2 : 1. On aurait ainsi le rapport

$$C^4H^8Az^2O^2 \quad \text{ou} \quad [C^2H(HO)AzH^2)]^2,$$

le même, à une double molécule d'eau près, que celui observé pour l'alcool méthylique.

» En fait, une molécule d'alcool éthylique absorbe près du double de l'azote absorbé par une molécule d'alcool méthylique. Cette relation contraste avec celle qui existe entre les produits azotés dérivés du formène et les produits dérivés de l'éthylène, moitié moins riche en azote pour une molécule.

» Nous venons d'exposer la réaction limite, examinons les produits des réactions initiales.

» (2). $C^2H^6O = 0^{gr},176$. $Az^2 = 18^{cc},6$. Débuts, après une heure et demie d'effluve :

		cc
Gaz............	$H^2 =$	27,9
	$C^2H^6 =$	2,0
	$CO =$	3,3
	$CO^2 =$	0,6
	$Az^2 =$	15,2
		49,0

» La formation de l'hydrogène est déjà le phénomène dominant, attribuable à une décomposition propre d'un tiers environ de l'alcool condensé sous forme de $(C^2H^4O)^n + nH^2$ ou $(C^2H^2 + H^2O)^n + nH^2$.

» La dose d'azote absorbé simultanément était seulement $3^{cc},4$, c'est-à-dire la dixième partie du chiffre répondant à la limite atteinte, dans l'expérience (1), pour une molécule d'alcool mise en réaction.

» (3). $C^2H^6O = 0^{gr},8$ environ. $Az = 16^{cc}$. Débuts :

		cc
Gaz	$H^2 =$	42,6
	$C^2H^6 =$	4,2
	C^2H^4 et traces $C^2H^2 =$	0,8
	C^3H^6O vapeur $=$	1,6
	$Az^2 =$	6,8
		56,0

» Il y avait, en outre, une trace de AzH^3 libre. Les produits condensés possèdent une odeur irritante, qui rappelle les huiles de résine. La réaction

initiale offre ici le même caractère que dans l'expérience (2). Cependant, la dose d'azote absorbé est plus forte ($9^{cc},2$), tout en demeurant le phénomène accessoire; cet excès correspondant sans doute à la proportion beaucoup plus grande de l'alcool initial.

III. — Alcool propylique normal : C^3H^8O.

» (1). *Alcool propylique normal :* C^3H^8O... $0^{gr},082$ Az^2... $19^{cc},6$ (vingt-quatre heures).

» Gaz restants (réduits à *h* et *t* originels) :

H^2	23,4
CO^2	2,0
CO	0,2
Az^2	7,4
	33,0

» Az absorbé $12^{cc},2$. En négligeant CO^2 et CO dont la proportion est minime, on trouve : rapports des éléments condensés

$$C^3H^8O - H^2 + Az.$$

» Ainsi une molécule d'alcool propylique normal a perdu 2 atomes d'hydrogène, comme l'alcool ordinaire, et gagné 1 atome d'azote, ce qui répond aux rapports

$$C^6H^{12}Az^2O^2 \quad \text{ou} \quad C^6H^8Az^2, 2H^2O,$$

soit

$$[C^3H^2(AzH^2)H^2O]^2 \quad \text{ou} \quad [C^3H^3(HO)(AzH^2)]^2.$$

» Ces rapports sont semblables aux rapports observés pour l'alcool éthylique. En effet, dans un cas comme dans l'autre, la molécule du dérivé azoté de l'alcool est plus azotée que celle du carbure correspondant : relation correspondant à l'intervention de l'oxygène (ou de l'hydroxyle) dans la constitution des dérivés azotés des alcools.

IV. — Alcool isopropylique : C^3H^8O.

» (1). *Alcool isopropylique* : C^3H^8O... $0^{gr},0493$ Az^2... $18^{cc},4$ (vingt-quatre heures) :

		cc
Gaz restants :	H^2	22,7
	CO	0,6
	Az^2	7,0
		30,3

» Azote absorbé : $11^{cc},4$.

» Rapports des éléments condensés :

$$C^3H^8O - H^2 + Az^{1,1}.$$

» Ce sont les mêmes rapports que pour l'alcool propylique, et dès lors les mêmes conclusions.

V. — Alcool allylique : C^3H^6O.

» (1). *Alcool allylique* : C^3H^6O... $0^{gr},150$ Az.... $23^{cc},5$ (vingt-quatre heures) :

Gaz restants :	H^2..................	$\overset{cc}{6,8}$
	Az^2..................	4,3
		11,1

» Az^2 absorbé : $19^{cc},2$. Formation d'une substance à réaction fortement alcaline.

» On remarquera combien la dose d'hydrogène dégagée est faible, comparée à celle qui se développe aux dépens des alcools propylique et éthylique : relation d'autant plus nette qu'elle se retrouve dans la réaction de l'effluve sur l'allylène. Ainsi l'effluve ne manifeste presque aucune tendance à séparer l'hydrogène des composés moins riches en hydrogène que ceux de la série grasse.

» Rapports des éléments condensés :

$$3C^3H^6O + Az^2 - \tfrac{2}{3}H.$$

» Si l'on admet qu'un peu d'hydrogène a été fixé par quelque action secondaire, de façon à en ramener la proportion éliminée dans la réaction principale à 1 atome, ces rapports deviennent

$$C^9H^{16}Az^2O^3 \quad \text{ou} \quad [C^3H^3(HO)]^3(AzH^2)^2.$$

» La dose d'azote ainsi fixée sur 1 molécule d'alcool est, dans tous les cas, inférieure d'un tiers à celle que fixe 1 molécule d'alcool propylique. Elle est, au contraire, supérieure à celle qui est fixée sur 1 molécule d'allylène. C'est là une relation analogue à celle qui existe entre l'éthylène et l'alcool éthylique : ce qui montre, par un nouvel exemple, la différence qui existe entre les termes hydrogénés (carbures) et les termes hydroxylés (alcools) d'une même série, au point de vue de la fixation électrique de l'azote.

» Voici quelques essais exécutés sur les phénols, corps congénères des alcools; essais moins complets à cause de la fixité de ces composés, mais qui présentent cependant quelques renseignements intéressants, soit au point de vue de l'azote fixé, soit au point de vue de l'hydrogène dégageable, par les corps isomères et par les corps de valence différente.

VI. — Phénol : C^6H^6O.

» Quelques décigrammes du composé ont été introduits au fond de l'éprouvette à effluves renversée et étalés à la surface par une fusion, suivie de solification convenable : $Az^2 = 20^{cc},5$; vingt-quatre heures.

» L'absorption de l'azote a été presque complète ($18^{cc},3$); aucun gaz, hydrogène, oxyde de carbone, carbure, ne s'est dégagé. Le produit azoté formé était neutre au tournesol. On n'a pas recherché la limite, le fait d'une absorption considérable étant constaté.

VII. — Phénols diatomiques : $C^6H^6O^2$.

» On a opéré sur quelques décigrammes du composé cristallisé, sans le fondre. Vingt-quatre heures :

	Pyrocatéchine (ortho).	Hydroquinon (para).	Résorcine (méta).
Az absorbé	cc 9,8	cc 0,9	cc 0,9
H^2 dégagé	0	0	0,1
CO, carbures		nuls sensiblement	

» On observe une différence considérable entre les absorptions d'azote par ces trois composés, dans les mêmes conditions de temps et d'appareils. Rien ne prouve que la limite ait été atteinte. Les produits étaient neutres au tournesol, même le dérivé de la pyrocatéchine.

» Il est remarquable que l'hydroquinon, qui perd si facilement deux atomes d'hydrogène pour se changer en quinon, n'éprouve pas une semblable perte sous l'influence de l'effluve.

VIII. — Phénol triatomique : $C^6H^6O^3$.

» *Pyrogallol.* — Quelques décigrammes en poudre :

	cc
Az absorbé	2,4
H^2 dégagé	0,6
CO	0,3
Ni CO^2, ni carbures.	

» Ces résultats montrent une grande diversité dans la saturation des divers phénols par l'azote. Le phénol ordinaire a seul manifesté une tendance notable à fixer cet élément. On doit noter que les phénols ne dégagent, pour ainsi dire, point d'hydrogène sous l'influence de l'effluve électrique, de même que les dérivés benzéniques en général.

DÉRIVÉS DES ALCOOLS.

» Nous examinerons seulement les dérivés formés par déshydratation.

IX. — ÉTHER GLYCOLIQUE : C^2H^4O (pseudoxyde d'éthylène).

» Dérivé du glycol, renfermant le même nombre d'atomes de carbone dans la molécule. Ce corps est gazeux à la température ordinaire.

» *Éther glycolique* et azote à volumes égaux (excès d'azote); vingt-quatre heures :

Gaz initial........	$C^2H^4O = 100$	Gaz final..........	$H^2 =$	5,5
	$Az^2 = 115,5$	(réduit aux mêmes		
		h et *t*).........	$C^2H^6 =$	0,4
			$Az^2 =$	10,1
				16,0

Ni CO^2, ni CO, ni C^2H^2.

Az^2 absorbé.. 104,9

» Rapports des éléments condensés, sensiblement :

$$C^2H^4Az^2O \quad \text{ou} \quad [C^2O(AzH^2)^2]^n,$$

isomère d'un hydrate de cyanamide, mais avec une constitution différente. L'hydrogène dégagé est très faible, soit $\frac{H}{10}$ environ ; tandis que l'azote s'est ajouté en combinaison, à volumes égaux, avec l'éther glycolique. Le composé formé répondrait au dérivé de l'alcool, mais avec une dose d'azote double pour une molécule génératrice renfermant 2 atomes de carbone : ce qui correspond au caractère bivalent du glycol générateur, comparé à l'alcool éthylique.

X. — Éther diméthylique ou oxyde de méthyle : $(CH^3)^2O$.

» Ce corps dérive de deux molécules d'alcool méthylique. Il est gazeux.

» (1). *Éther diméthylique et azote.* — Volumes égaux (excès d'azote) ; vingt-quatre heures :

Gaz initial.....	$C^2H^6O = 100$	Gaz final.......	$H^2 = 86$
»	$Az^2 = 127,9$	»	$Az^2 = 65,6$
		Ni CO^2, ni CO, ni C^2H^2.	
		Az^2 absorbé.....	62,3

» Rapport des éléments condensés :

$$C^2H^6O - H^{1,72} + Az^{1,25} \quad \text{ou} \quad C^2H^{4,3}OAz^{1,25}.$$

» Le rapport atomique du carbone à l'azote est fort voisin de celui observé pour le dérivé de l'alcool méthylique; tandis que le rapport du carbone à l'oxygène est moitié plus petit. Mais les rapports ci-dessus s'appliquent sans doute à un mélange. En tous cas, ils sont voisins de ceux que fournit l'alcool éthylique : C^2H^4AzO; ce qui mérite d'autant plus attention que cet alcool est isomère avec l'éther diméthylique.

XI. — Éther diéthylique (oxyde d'éthyle) : $(C^2H^5)^2O$.

» En raison de la grande tension de vapeur de ce corps, on a pu opérer sur son mélange gazeux avec l'azote.

» (1). *Éther diéthylique et azote* (excès d'azote). — Vingt-quatre heures :

Gaz initial.....	$C^4H^{10}O = 100$	Gaz final.....	$H^2 = 174,2$
»	$Az^2 = 141$	»	$Az^2 = 44,6$
		Az^2 absorbé.......	96,6

» Il ne reste ni CO^2, ni CO, ni carbure gazeux.

» Le volume de l'azote absorbé est sensiblement égal au volume de l'éther; c'est-à-dire que le rapport atomique du carbone à l'azote est celui de 4 : 2 ou de 2 : 1, précisément comme on l'a admis pour l'alcool éthylique.

» Rapports des éléments condensés :

$$C^4H^{10}O - H^{3,58} + Az^2 = C^4H^{6,4}Az^2O.$$

» Avec l'alcool, on a admis plus haut $C^4H^8Az^2O^2$ ou $C^4H^6Az^2, H^2O$: c'est-à-dire le même, à une molécule d'eau près. La relation entre l'azote fixé par les éthers diméthylique et diéthylique est d'ailleurs celle du simple

au double pour une molécule, précisément comme pour les alcools correspondants; ce qui confirme l'existence d'une relation directe entre le composé azoté et la molécule génératrice.

» En résumé, sous l'influence de l'effluve :

» 1° Tous les alcools étudiés fixent de l'azote, en formant des composés condensés de nature amidée et spécialement alcaline (amidines et corps congénères).

» Examinons d'abord ce qui concerne les pertes d'hydrogène accomplies simultanément.

» 2° Cette fixation d'azote est accompagnée, dans le cas des alcools de la série grasse $C^nH^{2n+2}O$, par une perte d'hydrogène, s'élevant à 2 atomes pour les alcools éthylique et propylique; à 1 seul atome pour l'alcool méthylique, qui fait exception.

» 3° Cette perte d'hydrogène doit être rapprochée de celle qu'éprouvent les carbures saturés CH^4 et C^2H^6, soit libres, soit en présence de l'azote; lesquels carbures perdent précisément 2 atomes de carbone sous la même influence.

» Au contraire, l'alcool allylique, type des alcools $C^nH^{2n}O$, ne perd pour ainsi dire pas d'hydrogène, tandis que ses éléments s'unissent à l'azote : ceci le rapproche de l'acétylène et de l'allylène, au point de vue des réactions de l'effluve.

» 4° Les phénols fixent l'azote sous l'influence de l'effluve.

» Cette fixation a lieu avec des vitesses et des proportions inégales, suivant leur constitution et leur valence.

» 5° Les phénols ne perdent pas d'hydrogène en proportion notable pendant le cours de cette fixation, pas plus que les carbures benzéniques dont ils dérivent.

» Ce fait mérite surtout d'être noté pour l'hydroquinon, si facile à séparer de 2 atomes d'hydrogène par une multitude de réactions.

» Comparons maintenant entre eux les composés azotés que les alcools forment sous l'influence de l'effluve.

» 6° Une molécule des alcools de la série grasse fixe 1 atome d'azote pour 2 atomes d'hydrogène éliminés. Il résulte de cette relation, comparée à la conclusion 2°, que 1 atome d'azote est fixé pour 2 molécules d'alcool méthylique; tandis que la même fixation répond à peu près à 1 seule molécule des alcools éthylique et propyliques, lesquels se comportent de la

même manière. Mais pour l'alcool allylique, qui ne perd presque pas d'hydrogène, il faut 3 molécules de l'alcool pour fixer 2 atomes d'azote.

» 7° Ces relations doivent être rapprochées de la fixation de l'azote par les carbures d'hydrogène générateur des alcools.

» Pour le formène et l'alcool méthylique, le rapport entre le nombre d'atomes de carbone et celui de l'azote est le même.

» Pour l'éthane (ou l'éthylène), ce rapport est, au contraire, à peu près la moitié de celui observé avec l'alcool éthylique. La même observation s'applique au propylène, comparé aux alcools propyliques : ce qui prouve qu'il ne s'agit pas d'une relation purement individuelle.

» 1 molécule d'alcool allylique fixe également plus d'azote qu'une molécule d'allylène ; cette fois dans le rapport de 3:5 ; ce qui montre d'ailleurs que la diversité de réaction par rapport à l'azote, constatée entre l'allylène et les carbures C^nH^{2n+2} et C^nH^{2n}, se retrouve entre les alcools correspondants.

» 8° Signalons les résultats fournis par la fixation électrique de l'azote sur les corps isomères.

» Cette fixation a lieu suivant les mêmes rapports sur les deux alcools propylique normal et isopropylique ; précisément comme sur le propylène et le triméthylène.

» Au contraire, les trois phénols diatomiques ont présenté, à cet égard, des diversités considérables; lesquelles tiennent peut-être, en partie du moins, à la vitesse inégale de l'absorption de l'azote par des composés solubles de cohésion différente.

» 9° Il existe évidemment une relation entre la perte d'hydrogène éprouvée par les carbures et les alcools saturés sous l'influence de l'effluve, et la fixation de l'azote par ces composés. A première vue, on serait tenté de rapprocher cette perte de celle qui transforme ces alcools en aldéhydes, et, par conséquent, de regarder les composés azotés comme des dérivés aldéhydiques proprement dits. Cette opinion, par le fait, trouve quelque appui dans la circonstance qu'une molécule d'allylène, d'acétylène, d'alcool allylique (et des phénols) ne fixe l'azote qu'en dose relativement fort inférieure à celle qui est fixée par les alcools et les carbures éthyléniques. Cependant, on peut objecter que l'alcool allylique, l'allylène, l'acétylène et les phénols, l'hydroquinon en particulier, ne perdent point d'hydrogène en proportion bien sensible sous l'influence de l'effluve. Une telle circonstance tendrait à établir que les composés azotés, formés sous

l'influence de l'effluve, ont plutôt une constitution cyclique, c'est-à-dire celle de corps relativement saturés : ce qui les rapproche des séries pyridique et quinoléique, dérivées elles-mêmes, comme on sait, des aldéhydes par condensation moléculaire. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les fonctions fuchsiennes et l'équation* $\Delta u = e^u$. Note de M. H. POINCARÉ.

« Parmi les équations de la forme

$$\frac{d^2 v}{dx^2} = \varphi(x, y) v, \tag{1}$$

où φ est une fonction rationnelle de deux variables x et y liées par une relation algébrique *donnée*

$$f(x, y) = 0, \tag{2}$$

parmi toutes ces équations, dis-je, qui admettent des points singuliers donnés et de telle façon que la différence des racines de chaque équation déterminante soit un entier donné, il y a toujours une équation fuchsienne, c'est-à-dire engendrant des fonctions fuchsiennes.

» Nous avons donné de ce fait, M. Klein et moi, une première démonstration fondée sur le principe de continuité. Plus tard, M. Picard a ramené la question à l'intégration de l'équation

$$\Delta u = e^u \tag{3}$$

et il a démontré l'intégrabilité de cette équation par une méthode qu'il a imaginée et qui consiste à l'établir d'abord pour un domaine assez petit pour l'étendre ensuite au plan entier.

» Voulant éviter ce détour, j'ai cherché une méthode nouvelle dont je vais exposer maintenant le principe.

» J'introduis la *surface de Klein :* c'est une surface fermée; à tout point *réel* de cette surface correspond un point imaginaire de la courbe (2) et inversement. Je pose d'ailleurs

$$Du = \Delta u \frac{d\Omega}{d\omega},$$

où $d\omega$ est un élément de la surface de Klein et $d\Omega$ l'élément correspondant

du plan des x. L'équation (3) se ramène alors à la forme

$$(4) \qquad \mathrm{DU} = \Theta e^{\mathrm{U}} - \Phi,$$

où Θ et Φ sont deux fonctions données, la première toujours positive.

» Le problème de la formation de l'équation fuchsienne se ramène à la détermination de la fonction U qui doit être partout finie.

» L'analyse repose sur certaines inégalités très simples qui se déduisent d'une remarque unique : si U est maximum, DU est négatif; si U est minimum, DU est positif.

» Je commence par intégrer l'équation

$$(5) \qquad \mathrm{D}u = \varphi,$$

où φ est donnée; cette intégration n'est possible que si

$$\int \varphi \, d\omega = 0,$$

l'intégrale étant étendue à tous les éléments $d\omega$ de la surface de Klein. L'équation (5) est de même forme que l'équation bien connue de la théorie du potentiel

$$\Delta u = \varphi,$$

que l'on intègre par la fonction de Green. L'équation (5) s'intègre par un procédé analogue; la fonction qui joue le rôle de la fonction de Green est la partie réelle d'une intégrale abélienne de troisième espèce facile à former.

» J'étudie ensuite l'équation

$$(6) \qquad \mathrm{D}u = \lambda \eta u - \varphi - \lambda \psi,$$

où η, φ, ψ sont trois fonctions données, la première toujours positive et où λ est un paramètre positif.

» Je montre d'abord que l'équation est intégrable pour les petites valeurs de λ et que l'intégrale peut se développer suivant les puissances de λ. Je montre ensuite que, si elle est intégrable pour $\lambda = \lambda_0$, elle le sera encore pour les petites valeurs de $\lambda - \lambda_0$ et que l'intégrale peut se développer suivant les puissances de $\lambda - \lambda_0$. Je conclus que l'équation est intégrable pour toutes les valeurs positives de λ.

» Il y a un cas où cette méthode est en défaut. C'est quand le polygone fuchsien a des sommets sur le cercle fondamental; dans ce cas il y a des

points où les fonctions η et θ deviennent infinies comme

$$\frac{1}{x^2 \log^2 x}.$$

» Dans ce cas d'ailleurs, la méthode de M. Picard est également en défaut. Je ne puis entrer dans le détail des artifices que j'ai dû employer pour triompher de cette difficulté. Cela a été la partie la plus longue de mon travail.

» Je me bornerai à dire que l'intégrale est toujours finie, qu'elle peut se développer suivant les puissances de λ, mais que les termes du développement peuvent devenir infinis.

» C'est ainsi que la fonction x^λ reste finie pour $x = 0$, si λ est positif; qu'elle peut se développer suivant les puissances de λ

$$x^\lambda = 1 + \lambda \log x + \frac{\lambda^2}{2}(\log x)^2 + \ldots,$$

mais que les termes du développement deviennent infinis pour $x = 0$.

» Cette difficulté vaincue, j'aborde l'équation

$$\text{(7)} \qquad Du = \theta e^u - \varphi - \lambda\psi,$$

où θ, φ et ψ sont connus et positifs, et où λ est un paramètre positif.

» Je suppose qu'on sache intégrer l'équation (7) pour $\lambda = 0$; je puis alors former une série procédant suivant les puissances de λ et satisfaisant à (7). J'obtiens chaque terme par l'intégration d'une équation de la forme (6); et, grâce aux inégalités établies au début, je montre facilement que la série converge, si λ est assez petit.

» On peut démontrer alors de proche en proche, comme pour l'équation (6), que l'équation est intégrable pour toutes les valeurs positives de λ.

» En résumé, l'équation (4) est intégrable si Φ est toujours positif, et il est aisé de conclure qu'elle l'est encore pourvu que

$$\text{(8)} \qquad \int \Phi \, d\omega > 0.$$

» Cette condition est nécessaire et suffisante. Il reste à vérifier que cette condition (8) est remplie dans les applications que l'on a à faire aux fonctions fuchsiennes. Cette vérification est facile.

» On peut entrevoir la possibilité d'une démonstration rigoureuse fondée sur le calcul des variations. Il est aisé de former une intégrale double qui doit être minimum si l'équation (4) est satisfaite. Mais ce genre de raison-

nement n'est pas satisfaisant parce que, cette intégrale dépendant d'une fonction arbitraire, il n'est pas certain qu'elle ait un minimum proprement dit.

» Heureusement, dans le problème qui nous occupe, la fonction inconnue $\varphi(x, y)$ doit satisfaire à certaines conditions; elle dépend seulement d'un nombre *fini* de *constantes* inconnues. La fonction u dépendra donc elle-même d'un nombre fini de constantes inconnues. Notre intégrale double, ne dépendant plus d'une fonction arbitraire, mais d'un certain nombre de paramètres arbitraires, aura certainement un minimum et la démonstration pourra devenir rigoureuse. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

MÉCANIQUE. — *Sur un cas particulier du mouvement des liquides.* Mémoire de M. **E. Fontaneau.** (Extrait par l'auteur.)

(Commissaires : MM. Boussinesq, Sarrau, Callandreau.)

« Ce Travail est la suite d'une Communication faite à l'Académie dans sa séance du 23 novembre 1896. Par une transformation très simple des équations générales de l'Hydrodynamique, mais à laquelle me paraît correspondre une proposition qui a quelque analogie avec le principe des aires, j'y ai mis en évidence une fonction Π définie par l'égalité

$$Lp + Mq + Nr = \Pi,$$

où p, q, r désignent les composantes de la vitesse du liquide et L, M, N les composantes de la rotation élémentaire, ou, suivant une expression due à Helmholtz et plus usitée, du tourbillon.

» Je me suis actuellement proposé d'abord d'intégrer les équations de l'Hydrodynamique dans le cas particulier ou l'on aurait $\Pi = 0$, c'est-à-dire lorsque l'axe de la rotation élémentaire est, en tous les points de la masse fluide, perpendiculaire à la direction de la vitesse. J'ai dû pour cela employer le système de coordonnées curvilignes biorthogonales. Comme ce système n'a encore donné lieu à aucune application importante et n'est qu'imparfaitement connu, j'ai été obligé d'en exposer les principales propriétés.

» La suite naturelle des idées m'a conduit à rechercher s'il était possible de donner plus d'extension au procédé dont je m'étais servi dans un cas particulier. C'est un but que j'ai atteint, grâce à une légère modification

du calcul; il en est résulté une méthode générale d'intégration des équations eulériennes de l'Hydrodynamique, dont je n'ai d'ailleurs pas fait d'application.

» Pour éviter l'équivoque, je dois prévenir ici que je donne au terme d'*intégration* le sens précis que lui donnait Lagrange, ainsi que les géomètres de son temps. Je ne pouvais pas me proposer d'autre objet, parce que les conditions aux limites ne sont encore qu'imparfaitement définies, comme on peut s'en assurer par une lecture attentive des leçons de Kirchhoff sur la Physique mathématique.

» Quoi qu'il en soit, l'esprit de la méthode en question consiste à substituer, aux composantes de vitesse et de rotation, une fonction unique des équations de deux séries de surfaces qui servent à définir les filets liquides; d'où il résulte qu'on est obligé, dans tous les cas, de faire usage d'un système de coordonnées curvilignes. »

M. **O. Jénin** adresse un Mémoire relatif à l'emploi de l'hydrogène pour le gonflement des aérostats.

(Commissaires : MM. Cornu, Mascart, Cailletet.)

M. **Chantron** adresse un complément à sa théorie de l'aviation.

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

M. **Ray** adresse, de Calcutta, un Mémoire sur l'histoire de l'Alchimie indienne.

(Renvoi à l'examen de M. Berthelot.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une brochure de M. *Jules Michel* intitulée : « Le centenaire du mètre. Les précurseurs du Système métrique et les mesures internationales ». (Présenté par M. de Lapparent.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la transformation d'Euler et la détermination des points singuliers d'une fonction définie par son développement de Taylor*. Note de M. **Ernst Lindelöf**, présentée par M. Picard.

« Soit $f(x)$ une fonction analytique définie au voisinage du point $x=0$ par la série entière

$$(1) \qquad a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots + a_n x^n + \ldots,$$

dont nous supposons, pour simplifier, le rayon de convergence égal à l'unité. Nous appliquons à $f(x)$ la *transformation d'Euler*

$$(2) \qquad x = \frac{y}{1+y}, \qquad \text{d'où} \qquad y = \frac{x}{1-x}.$$

» La fonction transformée, $f\left(\frac{y}{1+y}\right) = \varphi(y)$, sera définie, dans le domaine du point $y=0$, par le développement

$$(3) \qquad c_0 + c_1 y + c_2 y^2 + \ldots + c_n y^n + \ldots,$$

où $c_0 = a_0$, et

$$c_n = a_n - (n-1)a_{n-1} + \frac{(n-1)(n-2)}{1.2} a_{n-2} - \ldots + (-1)^k C_{n-1}^{(k)} a_{n-k} + \ldots + (-1)^{n-1} a_1.$$

» Or, par la transformation (2), la partie T du plan x, située à gauche de la droite $x=\frac{1}{2}$, est représentée d'une manière conforme sur le cercle C du plan y ayant l'origine pour centre et le rayon égal à l'unité. Donc, si la fonction $f(x)$ est régulière à l'intérieur de l'aire T, $\varphi(y)$ sera régulière dans le cercle C et, par suite, la série (3) sera convergente pour $|y|<1$, en sorte que $f(x)$ sera représentée, pour tout point de T, par le développement

$$c_0 + c_1 \frac{x}{1-x} + \ldots + c_n \left(\frac{x}{1-x}\right)^n + \ldots.$$

» Dans les cas où il se trouve, à l'intérieur de T, des points singuliers de la fonction $f(x)$, le rayon de convergence ρ de la série (3) sera inférieur à 1; mais ce rayon est au moins égal à $\frac{1}{2}$, puisque au cercle $|y|=\frac{1}{2}$ correspond, dans le plan de la variable x, un cercle ayant pour diamètre le segment $-1 \text{——} +\frac{1}{3}$ de l'arc réel. On voit donc que ρ est égal à $\frac{1}{2}$ ou est

plus grand que $\frac{1}{2}$, suivant que $x = -1$ est, pour $f(x)$, un point singulier ou ordinaire.

» La transformation d'Euler est un cas particulier de la suivante :

$$x = \frac{\alpha y}{1+y}, \qquad y = \frac{x}{\alpha - x},$$

où nous désignons par α une constante réelle et *positive*. Cette dernière transformation réalise la représentation conforme sur le cercle C de la région T′ du plan x, située à gauche de la droite $x = \frac{\alpha}{2}$. Après la transformation, la série (1) deviendra

$$(4) \qquad a_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\left[a_n\alpha^n - (n-1)a_{n-1}\alpha^{n-1} + \frac{(n-1)(n-2)}{1.2}a_{n-2}\alpha^{n-2} - \ldots\right]y^n.$$

Si $f(x)$ est régulière dans T′, le rayon de convergence S′ de cette série est égal à *un;* dans les autres cas ρ' est inférieur à 1, mais au moins égal à $\frac{1}{\alpha+1}$. On aura $\rho' > \frac{1}{\alpha+1}$ ou $\rho' = \frac{1}{\alpha+1}$ suivant que la fonction $f(x)$ est ou non régulière au point $x = -1$, α ayant d'ailleurs une valeur positive quelconque.

» Pour rechercher si un point donné $e^{i\theta}$, situé sur le cercle de convergence de la série (1), est un point singulier, on pourra appliquer les considérations précédentes, après avoir fait la substitution $x = e^{(\theta-\pi)i}z$.

» On comprend, dès lors, le parti que l'on pourra tirer de la transformation d'Euler pour déterminer les points singuliers situés sur le cercle de convergence ou même, dans bien des cas, en dehors de ce cercle. La question revient en somme à calculer le rayon de convergence de la série (1) ou de la série plus générale (4), où l'on aura attribué à α une valeur convenable.

» Cette méthode permet encore d'établir rapidement plusieurs résultats antérieurs, relatifs aux conditions que doivent remplir les coefficients d'une série, pour que l'on puisse affirmer qu'un point donné de son cercle de convergence est un point singulier, ou que la série admet ce cercle comme coupure. En voici un exemple. Posons $a_n = g_n e^{\alpha_n i}$ et admettons que $\cos(\alpha_n - \alpha_p) > \eta > 0$, pour toutes les valeurs de n et p supérieures à k. Nous nous proposons de démontrer que $x = 1$ est un point singulier.

» Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit qu'en posant

$$c'_n = a_n + (n-1)a_{n-1} + \frac{(n-1)(n-2)}{1.2}a_{n-2} + \ldots + a_1,$$

on ait, pour une infinité de valeur de n,

$$\sqrt[n]{|c'_n|} > 2(1 - \varepsilon),$$

quelque petite que soit la quantité positive ε. Or, la série (1) étant divergente pour $|x| > 1$, nous pouvons trouver une suite indéfinie de nombres entiers croissants $n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots$, tels que $g_{n_i} > (1 - \varepsilon)^{n_i}$. En égalant à zéro les coefficients $a_1, a_2, \ldots, a_k$, ce qui n'a aucune influence sur le sujet qui nous occupe, on trouve donc que l'expression

$$|c'_{2n_i}|^2 = g^2_{2n_i} + 2(2n_i - 1) g_{2n_i} g_{2n_i - 1} \cos(\alpha_{2n_i} - \alpha_{2n_i - 1}) + \ldots + (c^{(n_i)}_{2n_i - 1} g_{n_i})^2 + \ldots$$

est supérieure à

$$[C^{(n_i)}_{2n_i - 1}(1 - \varepsilon)^{n_i}]^2.$$

» D'autre part, l'application de la formule de Stirling au coefficient binomial montre que sa racine $2n_i$ième tend vers 2 lorsque i, et par suite n_i, augmente. A partir d'une certaine valeur de i, on aura donc

$$\sqrt[2n_i]{|c'_{2n_i}|} \geqq 2\sqrt{1 - \varepsilon} > 2(1 - \varepsilon).$$

» Le point $x = 1$ est donc bien un point singulier. C. Q. F. D.

» Mais le principal avantage de la transformation d'Euler est évidemment de fournir un moyen *pratique* pour calculer les valeurs d'une fonction définie par une série entière aux points situés sur le cercle de convergence ou dans certaines régions en dehors de ce cercle, ou encore pour augmenter la convergence de la série. C'est dans ce dernier but qu'on s'est généralement servi de cette transformation, mais il me semble qu'on ne s'est pas bien rendu compte de la raison théorique qui assure le succès de la méthode. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une extension de la méthode de quadrature de Gauss.* Note de M. **Henry Bourget**, présentée par M. Picard.

« 1. Dans un Mémoire inséré au Tome IV des *Annales de la Faculté de Toulouse*, M. Appell a étendu aux intégrales doubles la méthode de quadrature de Gauss. M. Appell substitue, à la fonction à intégrer, un polynome de degré p déterminé par la condition de prendre les mêmes valeurs que la fonction en $\frac{(p+1)(p+2)}{2}$ points donnés par leurs coordonnées dans le contour d'intégration et choisis de manière à rendre l'approximation

maximum. Ces coordonnées satisfont, par là, à un assez grand nombre d'équations simultanées.

» J'ai considéré un cas particulier de cette généralisation, et la netteté du résultat m'a semblé pouvoir intéresser l'Académie. Ce cas vient se ranger à côté de la généralisation bien connue de Minding, mais est moins banal que cette dernière.

» 2. Nous nous proposons d'évaluer, par quadrature, l'intégrale

$$J = \int\int_c f(x, y)\, dx\, dy,$$

étendue à l'intérieur d'un cercle c de rayon 1, ayant son centre à l'origine, en supposant que la fonction à intégrer est développable en série de puissances à l'intérieur du cercle c.

» Prenons deux polynomes de degré p

$$P(x, y) \quad \text{et} \quad Q(x, y),$$

dont les racines soient toutes communes à l'intérieur du cercle c, et substituons à la fonction $f(x, y)$ un polynome $\varphi(x, y)$, prenant les mêmes valeurs $f_1, f_2, \ldots, f_{p^2}$ que la fonction f aux points communs aux deux courbes

$$P(x, y) = 0 \quad \text{et} \quad Q(x, y) = 0.$$

» Cela étant, nous trouvons que l'intégrale J coïncide avec l'intégrale

$$I = \int\int_c \varphi(x, y)\, dx\, dy = A_1 f_1 + A_2 f_2 + \ldots + A_{p^2} f_{p^2}$$

jusqu'aux termes d'ordre $p - 1$ en x, y inclusivement, et que les constantes A_i ne dépendent que des points communs aux courbes $P(x, y) = 0$, $Q(x, y) = 0$ et nullement de la fonction f.

» 3. Peut-on choisir les polynomes P et Q, de manière à rendre, pour un degré p, l'approximation plus grande et comparable à celle de Gauss?

» Nous trouvons qu'en prenant

$$P = \frac{\partial^p (x^2 + y^2 - 1)^p}{\partial x^p} = U_{p,0}, \qquad Q = \frac{\partial^p (x^2 + y^2 - 1)^p}{\partial y^p} = U_{0,p},$$

$U_{p,0}$ et $U_{0,p}$ étant les polynomes extrêmes de M. Hermite, les deux intégrales J et I concordent jusqu'aux termes d'ordre $2p - 1$ inclusivement.

» D'autre part, ces polynomes satisfont aux conditions supposées; car M. Hermite a démontré que $U_{p,0} = 0$ représente p moitiés d'ellipse, données

séparément par $\dfrac{x}{\sqrt{1-y^2}} = \alpha$, où α est une quelconque des racines du polynome de Legendre X_p et que $U_{0,p} = 0$ représente le même système de courbes tournées de 90° autour de l'origine. Ces deux systèmes déterminent bien p^2 points situés à l'intérieur du cercle $x^2 + y^2 - 1 = 0$.

» 4. Voici le Tableau des coordonnées des points communs à $U_{p,0} = 0$ et $U_{0,p} = 0$ pour les premières valeurs de p et les valeurs des constantes A_i correspondantes. Pour abréger, nous ne donnons que les points situés dans le premier quadrant. Les autres s'obtiendront en prenant les symétriques par rapport aux axes et à l'origine et en remarquant que deux constantes A_i correspondant à des points symétriques sont égales.

$$p = 1 \left\{ \begin{array}{c|l} x & \pi, \\ y & 0, \\ A & \pi, \end{array} \right. \qquad p = 2 \left\{ \begin{array}{c|l} x & \frac{1}{2}, \\ y & \frac{1}{2}, \\ A & \frac{\pi}{4}, \end{array} \right. \qquad p = 3 \left\{ \begin{array}{c|lll} x & 0, & 0, & \sqrt{\frac{3}{8}}, \\ y & 0, & \sqrt{\frac{3}{5}}, & \sqrt{\frac{3}{8}}, \\ A & \frac{13}{54}\pi, & \frac{25}{216}\pi, & \frac{2}{27}\pi, \end{array} \right.$$

$$p = 4 \left\{ \begin{array}{c|llll} x & \sqrt{\frac{18-\sqrt{120}}{68}}, & \sqrt{\frac{18+\sqrt{120}}{68}}, & \sqrt{\frac{12+\sqrt{120}}{32}}, & \sqrt{\frac{12-\sqrt{120}}{32}}, \\ y & \sqrt{\frac{18-\sqrt{120}}{68}}, & \sqrt{\frac{18+\sqrt{120}}{68}}, & \sqrt{\frac{12-\sqrt{120}}{32}}, & \sqrt{\frac{12+\sqrt{120}}{32}}, \\ A & \frac{\pi(232+11\sqrt{120})}{2^6.3^2.5}, & \frac{\pi(232-11\sqrt{120})}{2^6.3^2.5}, & \frac{2\pi}{3^2.5}, & \frac{2\pi}{3^2.5}. \end{array} \right. \text{»}$$

OPTIQUE. — *Sur des lunettes autocollimatrices à longue portée et un vérificateur optique des lignes et surfaces de machines.* Note de M. **Ch. Dévé**, présentée par M. A. Cornu.

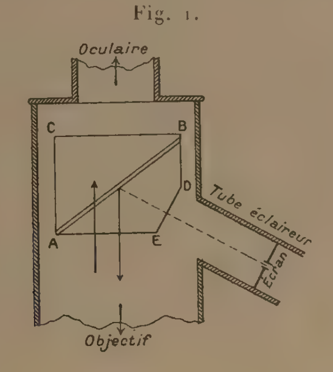
« Les lunettes autocollimatrices à réticule éclairé ne donnent qu'une image très petite et vague, dès que le miroir sur lequel est dirigé l'instrument se trouve un peu éloigné; cet inconvénient résulte de la quantité insuffisante de lumière renvoyée dans la lunette et des moindres imperfections du miroir qui produisent de la dispersion. Les lunettes autocollimatrices comportant comme objet lumineux un petit trou percé dans un écran situé dans le plan focal de l'objectif ne donnent plus aucune image dès que le miroir est éloigné de quelques mètres; à cette distance, en effet, l'image,

pour être visible, doit se former très près de l'objet; elle est alors complètement masquée par l'écran.

» *Lunettes.* — Les lunettes que j'ai établies permettent d'employer comme objet lumineux un petit trou dans un écran situé dans un tube éclaireur latéral et de faire autocollimation à une distance quelconque (pratiquement, à 15^m ou 20^m avec une lunette de $0^m,40$ de focale).

» Une lame inclinée est interposée dans le corps de lunette en face du tube éclaireur, mais cette lame, sous peine de donner deux images, doit être infiniment mince;

Fig. 1.



la lame réfléchissante employée est une lame d'air AB d'environ $0^{mm},1$ comprise entre deux prismes ABC et ABDE. Les faces CB et AE sont parallèles; la face DE normale au tube éclaireur est symétrique de la face CB par rapport à la lame mince.

» Grâce à ces dispositions, les rayons qui traversent le prisme et ceux qui se réfléchissent sur la lame mince ne subissent aucune décomposition et les images observées sont parfaitement achromatiques, si l'on a eu soin d'achromatiser le système prisme-objectif. L'inclinaison de la lame mince a été calculée de façon à obtenir le maximum d'intensité lumineuse des images observées tout en évitant la réflexion totale ([1]).

» Cette lame n'a pas ses faces rigoureusement parallèles; elles font entre elles un angle très petit de façon à superposer les deux images dans le sens de l'axe de la lunette; cet artifice permet de donner à la lame une épaisseur assez grande pour éviter les franges d'interférences qui communiqueraient leurs colorations aux images.

» Deux modèles de lunettes autocollimatrices à longue portée ont été établis. Le premier comporte un réticule fixe et un oculaire positif. Le second modèle comporte un oculaire négatif à grand champ sans réticule

---

([1]) La perfection des diverses faces du prisme est une condition essentielle de la netteté des images; je dois rendre hommage ici à l'habileté de M. l'ingénieur Jobin qui a construit les parties optiques de ces appareils.

et une glace plane à faces parallèles faisant corps avec la lunette et placée devant l'objectif; cette glace donne, par autocollimation, une image fixe qui remplace le réticule; un autre avantage de la glace est de produire avec le miroir sur lequel est pointée la lunette une série d'images secondaires par réflexions multiples, comme dans le collimateur de Fizeau dans l'appareil qui a servi au tracé des prototypes internationaux.

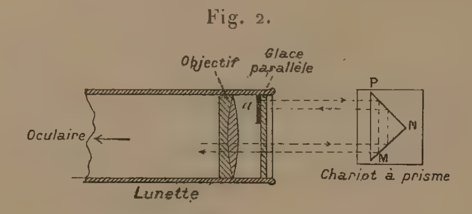
» Grâce à ce dispositif, on voit facilement trois ou quatre images; les déplacements de la troisième image, par exemple, étant trois fois plus grands que ceux de la première, les inclinaisons du miroir sont évaluées trois fois plus exactement en se servant de la troisième image qu'en se servant de la première; la superposition des images mobiles à l'image réticulaire se fait aussi avec une très grande précision, puisque, toutes les images se centrant ensemble, la moindre erreur de centrage se traduit par une ovalisation apparente de l'image unique.

» Toutefois, les avantages que présente ce second dispositif ne sont pratiquement utilisables que pour des visées sur un miroir assez rapproché; pour de plus grandes distances, le nombre des images secondaires diminue, et, d'ailleurs, la nécessité où l'on est de les enchevêtrer les unes dans les autres pour les maintenir dans un champ restreint, produit une certaine confusion.

» Un autre dispositif a été établi en vue de ce cas particulier.

» Un segment *a* de la glace parallèle est argenté et le miroir sur lequel se fait d'ordinaire l'autocollimation est remplacé par un prisme droit à 90° dont l'hypoténuse fait face à la lunette. L'arête du dièdre droit étant placée vis-à-vis du bord *b* du segment argenté, la face MN seule reçoit les rayons émis par la lunette; ces rayons

Fig. 2.



sont successivement réfléchis par la face NP, le segment *a*, les faces NP et NM et renvoyés dans la lunette. Grâce à ces réflexions successives, l'image observée se déplace avec la même amplitude que le ferait la deuxième image dans le cas des images multiples produites entre deux glaces parallèles et possède une intensité lumineuse considérable.

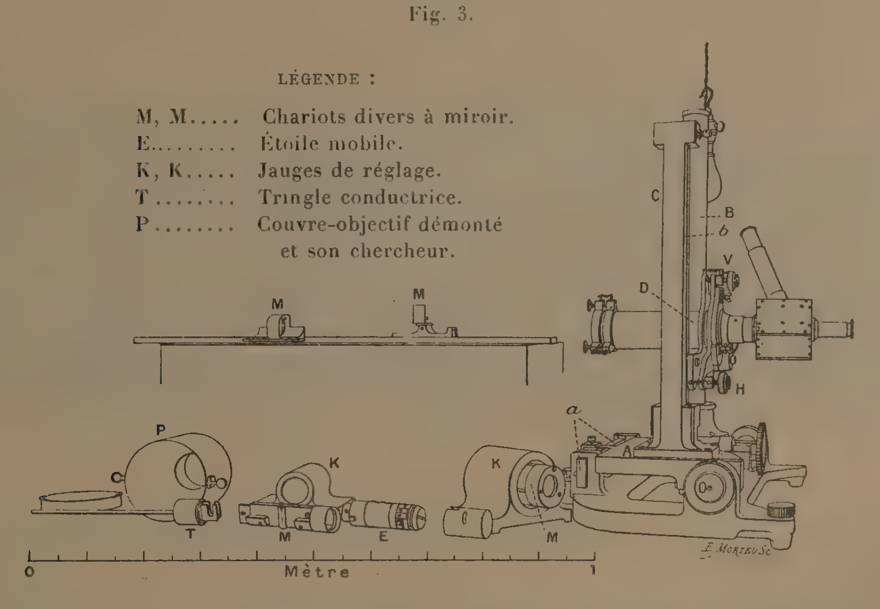
» Un autre avantage non moins appréciable de ce système est que le prisme est insensible aux désorientements qui peuvent se produire parallèlement à sa base; on limite ainsi les déplacements de l'image au

sens vertical ou au sens horizontal, suivant la position que l'on donne au prisme, ce qui élimine des écarts accidentels souvent gênants.

» *Miroirs mobiles.* — Un jeu de chariots porte-miroir permet, entre autres opérations, de contrôler la rectitude des trous cylindriques, des règles ou des marbres de toutes dimensions, ce qu'aucun instrument n'avait permis de faire d'une façon pratique jusqu'à ce jour ([1]). D'autres chariots portant deux miroirs en demi-cercle, solidaires de touches diamétrales, servent à vérifier les variations de diamètre des trous cylindriques des machines et des bouches à feu, et constituent des *étoiles mobiles* à indications continues permettant de localiser sur une génératrice ou sur l'autre les dépressions et saillies accidentelles.

» *Organes mécaniques de l'appareil.* — La lunette est montée sur un support comportant une translation horizontale et une translation verticale d'environ $0^m,30$ d'amplitude permettant de déplacer la lunette parallèlement à elle-même pour l'amener en face des différentes lignes ou surfaces dont on veut vérifier le parallélisme. Ces déplacements sont obtenus d'une façon rigoureusement parallèle par le dispositif suivant :

Fig. 3.



» Un chariot A coulisse horizontalement en s'appuyant par deux coussinets sur un arbre horizontal O, et par une pointe mousse sur la tranche d'une règle en acier *a*.

([1]) J'ai établi un instrument basé sur le même principe qui sert à contrôler le dressage des canons de fusil (*Revue d'Artillerie*, 1896, et *Bulletin de la Société de Physique*, 1897).

Le chariot A porte une colonne B et un pilier C contre lequel est logée une règle verticale *b*. Un plateau D coulisse verticalement en s'appuyant sur la colonne et sur la règle verticale; une crapaudine, rapportée dans le bas du plateau, supporte tout le poids de la lunette et deux vis calantes à tambours gradués V et H mesurent les petits mouvements angulaires horizontaux et verticaux qu'il faut imprimer à la lunette pour suivre l'image quand le miroir mobile indique un défaut de rectitude ou de parallélisme. Pour régler le parallélisme des déplacements verticaux, on vise dans la lunette un fil à plomb éloigné et l'on agit sur la règle *b*, soit en variant son inclinaison, soit par des retouches locales, jusqu'à ce que le pointé suive exactement le fil à plomb pendant toute la course que peut faire la lunette du haut en bas de la colonne. On règle le parallélisme des déplacements horizontaux en agissant de la même manière, sur la règle *a*, de façon qu'un niveau sensible placé sur le chariot A normalement à la règle reste horizontal pendant toute la course que peut faire le chariot de la droite à la gauche de l'appareil. Après les retouches, la règle *a* n'est plus droite, mais son profil rachète toutes les flexions produites par le poids des chariots et de la lunette dans toutes les positions possibles.

» Grâce à l'exactitude de ces translations, l'appareil peut servir à vérifier le parallélisme d'éléments de droites ou de plans qui ne sont pas vis-à-vis et qui par suite échappent au contrôle des vérificateurs à palpeurs.

» Un œilleton spécial facilite la recherche de l'image. Divers accessoires permettent d'étendre ces procédés de vérification à des plans ou lignes perpendiculaires, à des barres cylindriques ou prismatiques, dont on peut mesurer la rectitude ou la flèche indépendamment de la flexion produite par le poids même du chariot porte-miroir, en ayant soin de répéter l'opération avec un deuxième chariot d'un poids double. Un autre dispositif permet encore d'appliquer les mêmes procédés aux lignes et plans qui ne sont déterminés que par leurs tracés. »

PHYSIQUE. — *Les lignes de forces et les surfaces équipotentielles dans la nature.* Note de M. **G.-M. Stanoiévitch**, présentée par M. Lippmann.

« Les lignes de forces, ainsi que les surfaces équipotentielles, résultant des actions de forces centrales, ont trouvé des applications très importantes dans la Science.

» Sans nous arrêter à leurs applications aux études des phénomènes de la gravitation, nous rappellerons seulement le rôle très important qu'elles jouent en électricité et en magnétisme. C'est par leurs développements, par leurs directions et leur nombre dans un champ, qu'on peut se rendre compte de toutes les particularités de ce champ.

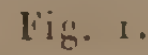
» Nous ne ferons que mentionner, en passant, que le phénomène des

anneaux colorés, ainsi que celui des lignes neutres que l'on observe dans un *champ optique* d'un cristal à un axe, rappellent, à plusieurs points de vue, le champ électromagnétique d'un courant électrique rectiligne; de même, le champ optique d'un cristal biaxe nous fait voir les mêmes éléments que l'on observe dans un champ formé soit par deux courants rectilignes de même sens, soit par deux pôles électriques ou magnétiques de mêmes noms. Ce qui nous semble remarquable, c'est que nous avons trouvé que les lignes de forces et les surfaces équipotentielles sont plus ou moins apparentes dans le règne végétal.

» La différenciation de certains tissus végétaux nous fait voir que, sitôt que cette différenciation s'est produite, elle prend les mêmes formes que celles dont nous venons de parler.

» Sans nous arrêter aux formes bien connues des anneaux concentriques, indiquant *les âges d'un arbre,* nous signalerons, entre autres, quelques cas plus compliqués et plus intéressants.

» La *fig.* 1 représente l'aspect d'une planche de sapin avec deux nœuds. Les lignes équipotentielles longitudinales, si elles s'étaient développées librement, seraient parallèles entre elles. Les nœuds jouent le rôle et pro-


Fig. 1.

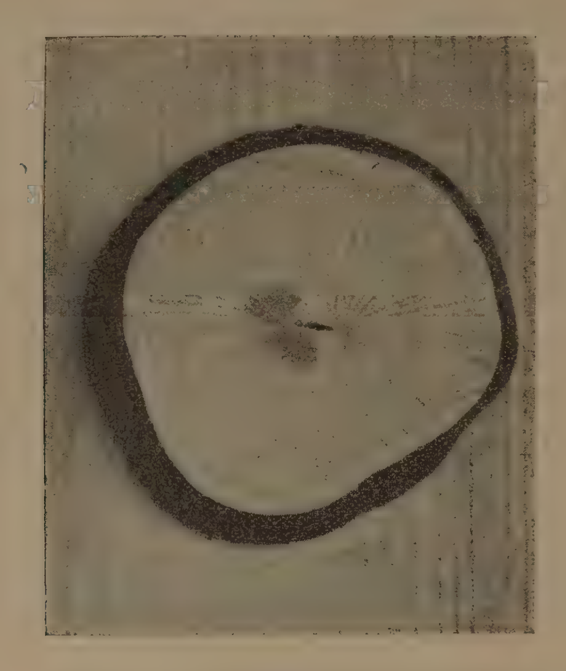


Lignes équipotentielles cellulaires de deux pôles de mêmes noms.

duisent les mêmes perturbations dans les champs où ils se trouvent qu'un pôle magnétique ou électrique, introduit dans un champ de même nature. C'est-à-dire qu'il absorbe les lignes de forces et les surfaces équipotentielles qui tendent à le traverser, ou il les force (jusqu'à une certaine distance) à suivre le cours de ses propres lignes et forces. Notre figure, en représentant ces effets, indique en même temps que les deux pôles sont de mêmes noms.

» La *fig.* 2 montre que la différenciation du tissu s'est produite suivant

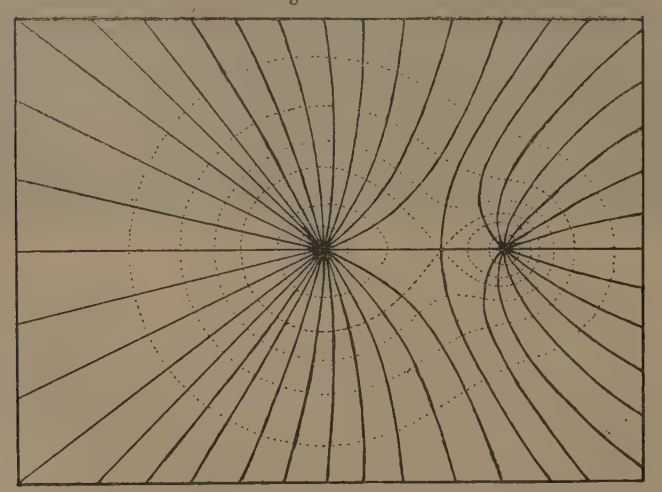
Fig. 2.



Lignes de force cellulaires de deux pôles de mêmes noms et d'intensités différentes.

les lignes de forces. Nous avons ici, sur une section d'un radis, un champ

Fig. 2 *bis*.

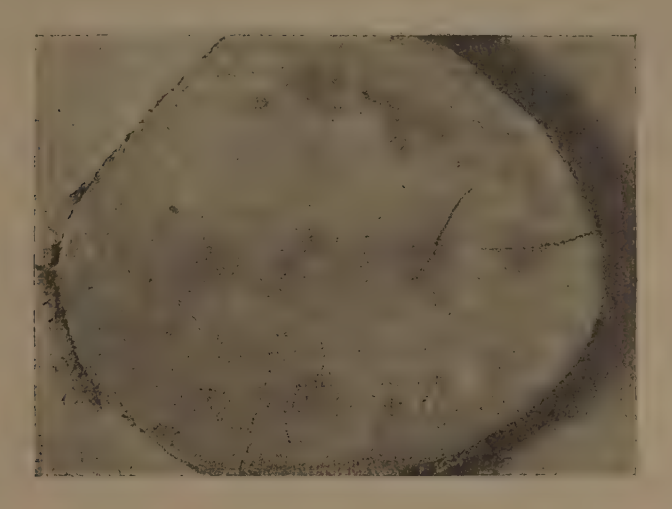


Champ électrique de deux pôles de mêmes noms, dont les intensités sont en rapport de $1 : \frac{1}{4}$.

de deux pôles d'où émanent les lignes de forces, que ces deux pôles (ou courants) soient de mêmes noms et d'intensités différentes.

» Dans la *fig.* 3, nous avons une section d'un bois de chêne, quelques centimètres au-dessus d'une ramification. Nous y voyons, jusqu'aux moindres détails, l'aspect d'un champ électromagnétique formé par deux


Fig. 3.



Lignes de force et surfaces équipotentielles cellulaires. Identité de ces éléments avec ceux d'un champ électromagnétique ou optique.

courants rectilignes croisés de même sens (ou par deux pôles de même nom) et sensiblement de même intensité.

» On ne peut pas croire que le rapprochement de ces phénomènes si différents par leur nature soit dû au hasard. Il serait plus naturel de conclure qu'ils sont produits par des actions semblables, sinon identiques; que chaque plante représente un *champ cellulaire*, caractérisé par ses lignes de forces et ses surfaces équipotentielles (visibles ou non), et que chaque cellule se meut et se fixe définitivement, suivant une ligne de force ou surface équipotentielle, les forces qui régissent les accroissements étant des forces dirigées. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés et la cristallisation du sulfure de baryum anhydre.* Note de M. **A. Mourlot**, présentée par M. H. Moissan.

« Dans la suite de nos recherches sur l'action d'une haute température et des réducteurs sur les sulfures et les sulfates, nous avons été conduit à examiner les sulfures et sulfates alcalino-terreux.

» Rappelons d'abord que M. Moissan a montré, dans son travail sur les carbures ([1]), que les sulfates alcalino-terreux donnent au four électrique un carbure impur mélangé de sulfure : nous avons cherché à nous placer dans des conditions telles que la réduction du sulfate puisse fournir un sulfure pur. Nous avons également soumis le sulfure amorphe à l'action du four électrique et c'est ainsi que, par l'un ou l'autre de ces procédés, nous avons obtenu purs et cristallisés les sulfures anhydres de baryum, de calcium et de strontium.

» Nous publierons aujourd'hui les résultats obtenus avec le sulfure de baryum.

» Pour le préparer, nous avons fait deux séries d'expériences au moyen du four électrique.

» *a*. Nous préparons d'abord le sulfure amorphe pur par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate au rouge, dans le four à réverbère, en ayant soin de remplacer, à la fin de la chauffe, l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène, comme l'a indiqué M. Sabatier ([2]).

» Ce sulfure amorphe est placé dans une nacelle de charbon, disposée à l'intérieur d'un tube de même matière, et chauffé au four électrique avec le dispositif indiqué par M. Moissan; le courant était de 900 ampères et de 50 volts.

» On peut suivre la fusion de la substance et, lorsqu'elle est complète, on arrête la chauffe; le sulfure fondu cristallise alors par refroidissement.

» La densité de ce sulfure, prise dans la benzine à 15°, est égale à 4,30 en poudre et à 3,95 la substance étant en gros fragments.

» L'analyse nous a donné :

		Théorie.
Ba	81,5	81,09
S	18,03	18,91

» *b*. Nous avons ensuite mélangé intimement le sulfate de baryum et le charbon d'après les proportions que prévoit la transformation complète du sulfate en sulfure. Ce mélange a été aggloméré fortement et introduit dans le four électrique à creuset. Soumis à l'action d'un courant de 900 ampères sous 50 volts pendant quatre minutes environ, nous obtenons une masse fondue présentant, dans son intérieur, des géodes de cristaux dont la composition est celle du protosulfure.

» A l'analyse, nous obtenons :

			Théorie
Ba	81,20	81,29	81,09
S	18,65	18,30	18,91

» Il est essentiel que la durée de la chauffe ne dépasse pas cinq minutes, que la

([1]) H. Moissan, *Étude des acétylures cristallisés de baryum et de strontium* (*Comptes rendus*, t. CXVIII).

([2]) Sabatier, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII.

masse chauffée soit assez grande, et l'on doit rejeter comme contenant une certaine quantité de carbure les parties fondues qui avoisinent les parois du creuset. La densité de ce sulfure, prise également dans la benzine à 15°, est sensiblement la même que celle du sulfure cristallisé provenant de la fusion du sulfure amorphe; nous avons trouvé les chiffres suivants : 4,25 et 4,29 pour la substance réduite en poudre.

» *Propriétés.* — Le sulfure de baryum cristallisé se présente en cristaux blancs, incolores sous une faible épaisseur, paraissant noirs et opaques quand on les examine sous une épaisseur assez grande, par suite de la présence d'une petite quantité de carbone.

» Ces cristaux, d'assez grandes dimensions, présentent deux plans de clivage très nets, sensiblement rectangulaires, de sorte qu'ils nous paraissent formés par la juxtaposition de cubes; ils sont d'ailleurs sans action sur la lumière polarisée.

» Quelques-uns d'entre eux sont teintés de bleu; on les rencontre surtout dans le sulfure cristallisé préparé par le mélange de sulfate et de charbon; de sorte que cette coloration nous semble due aux traces de fer qui y pouvaient exister.

» La dureté du sulfure cristallisé n'est pas très grande; il ne raye ni le quartz, ni le verre.

» L'ensemble de ses propriétés chimiques ne le différencie pas nettement du sulfure amorphe bien étudié, notamment par MM. H. Veley et Sabatier (1); toutefois il est beaucoup moins altérable à l'air et, en général, plus lentement attaqué par les divers réactifs.

» Les quelques réactions suivantes nous ont paru toutefois intéressantes à signaler :

» 1° Le *fluor* l'attaque à froid avec incandescence; il y a production de fluorure de soufre et de fluorure de baryum;

» 2° L'action de l'*oxygène* a été étudiée en faisant passer un courant de ce gaz sur un poids $p = 0^{gr},735$ de sulfure cristallisé placé dans une nacelle que l'on introduit dans un tube chauffé par une grille à analyse; la réaction se fait avec incandescence, et nous obtenons un poids $p' = 0,990$ de sulfate; la transformation intégrale en sulfate faisait prévoir $1^{gr},015$; par l'analyse des gaz dégagés on peut, d'ailleurs, vérifier qu'il n'y a pas traces d'acide sulfureux;

» 3° Les *corps oxydants*, tels que le chlorate de potassium, l'oxyde puce de plomb, réagissent avec incandescence;

» 4° L'anhydride phosphorique et l'oxychlorure de phosphore le réduisent avec incandesceuce et formation d'un composé rougeâtre où nous avons pu caractériser le phosphore et le soufre.

---

(1) H. Veley, *Chem. Soc.*, t. XLIX, p. 369.

» 5° Enfin, parmi les *réducteurs*, nous signalerons l'action du carbone qui a été faite au four électrique dans le four à tube; après une chauffe de dix minutes environ sous l'action d'un courant de 900 ampères et de 50 volts, nous obtenons un produit ne renfermant plus que des traces de soufre; il répond sensiblement à la formule C^2Ba du carbure obtenu par M. Moissan dans l'action du carbone sur le carbonate de baryum.

» *En résumé*, il résulte de nos expériences :

» 1° Que l'on peut obtenir le sulfure de baryum cristallisé en soumettant à l'action du four électrique, soit le sulfure amorphe, soit un mélange intime et aggloméré de sulfate et de charbon;

» 2° Que ce sulfure de baryum cristallisé, moins altérable que le sulfure amorphe, est susceptible de se transformer intégralement en sulfate sous l'action de l'oxygène et peut se convertir en carbure sous l'action du carbone. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux.* Note de M. E. **Fink**, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans un tube de bohême de 1^m, on place, à cinq centimètres de la partie antérieure, un tampon d'amiante puis, sur une longueur de 30^{cm}, de l'amiante saupoudrée de mousse de palladium calciné dans l'hydrogène, et enfin un tampon d'amiante. L'amiante employée doit être préalablement bien lavée, séchée et calcinée.

» On fixe ce tube dans un manchon de porcelaine assez long pour qu'il dépasse un peu de chaque côté la partie du tube de verre qui contient le palladium. On place le tout sur une grille à analyse. On relie la partie antérieure du tube de verre, d'une part avec un appareil à chlore et, de l'autre, avec un appareil producteur d'oxyde de carbone.

» Pour avoir un courant régulier d'oxyde de carbone pur, j'emploie le formiate de soude.

» La partie postérieure du tube de verre est rattachée à un ballon qui lui-même communique avec le dehors.

» Le tout ainsi disposé, on chauffe vers 250° et l'on fait passer un courant de chlore sec jusqu'à refus, lentement et régulièrement. Dans ces conditions il ne se fait que du chlorure palladeux ($PdCl^2$).

» On peut remplacer le chlorure palladeux, ainsi préparé par voie sèche, par du chlorure palladeux préparé par voie humide.

» Le chlorure palladeux, préparé par l'un ou l'autre de ces procédés, est chauffé à 260° environ puis on y fait passer un courant d'oxyde de carbone sec. Après quelque temps les parois intérieures de la partie froide du tube de verre se tapissent d'un produit fondu, rouge près de la grille,

jaune dans le reste du tube. Dans le ballon se déposent des poussières jaune brun et des flocons jaunes.

» Dans ces produits bruts qui ne peuvent contenir que du palladium, du chlore et de l'oxyde de carbone, on dose :

» 1° Le *palladium* en pesant, à l'abri de l'humidité et dans un creuset de platine taré, un poids déterminé de la substance brute qu'on calcine dans un courant d'hydrogène après évaporation ;

» 2° Le *chlore*, soit par la chaux comme dans les matières organiques, soit en décomposant le corps par l'eau, filtrant le palladium et précipitant dans la liqueur filtrée, additionnée d'acide azotique, par l'azotate d'argent et pesant le chlorure d'argent formé ;

» 3° Le *carbone*, comme dans les matières organiques.

» L'analyse des produits recueillis séparément dans plusieurs préparations donne des nombres variables en palladium, chlore et carbone. Les points de fusion varient aussi. Les produits examinés à la loupe montrent, à côté d'aiguilles jaune brun, des aiguilles incolores. Chauffée vers 155°, la matière brute donne un sublimé d'aiguilles incolores et un résidu rouge brun, à l'état liquide, formant des aiguilles jaunes par refroidissement.

» De ces considérations il résulte que le produit brut est un mélange de plusieurs substances en proportions variables.

» L'expérience a montré que c'est toujours le corps jaune qui prédomine. Ce corps étant le plus soluble dans le tétrachlorure de carbone, ce dissolvant permet de séparer ces combinaisons. Pour cela, on épuise à trois ou quatre reprises le produit brut par le tétrachlorure de carbone bouillant. Le liquide provenant du premier épuisement ne laisse déposer par refroidissement que des aiguilles d'un beau jaune.

» Le deuxième et le troisième épuisement laissent déposer par refroidissement un mélange de produits jaune et blanc. Les derniers épuisements ne donnent plus que des aiguilles blanches.

» Les aiguilles jaunes séchées à 50° dans un courant d'acide carbonique fondent à 132° et leur analyse conduit à la formule

$$C^3O^3Pd^2Cl^4 \quad \text{ou} \quad PdCl^2\left\langle\begin{matrix} CO - PdCl^2 \\ CO - CO \end{matrix}\right\rangle PdCl^2.$$

» L'eau décompose ce corps, comme l'indique l'équation

$$C^3O^3Pd^2Cl^4 + 2H^2O = CO + 2CO^2 + Pd^2 + 4HCl.$$

» Chauffé vers 263°, il perd de l'oxyde de carbone et donne un résidu liquide rouge brun, cristallisant en aiguilles jaunes rouges par refroidissement, devenant jaunes par sublimation dans un courant d'acide carbonique.

» L'analyse de ce nouveau corps conduit à la formule

$$COPdCl^2 \quad ou \quad CO = PdCl^2.$$

» Il fond à 197°. L'eau le décompose ainsi :

$$COPdCl^2 + H^2O = Pd + CO^2 + 2HCl.$$

» L'analyse des aiguilles blanches provenant des derniers épuisements du produit brut par le tétrachlorure de carbone à l'ébullition conduit à la formule

$$C^2O^2PdCl^2 \quad ou \quad PdCl^2 \begin{matrix} / CO \backslash \\ \backslash CO / \end{matrix}.$$

Ce corps fond à 142° et perd de l'oxyde de carbone vers 218° en donnant $C^3O^3Pd^2Cl^4$. L'eau le décompose ainsi :

$$C^2O^2PdCl^2 + H^2O = 2HCl + CO + CO^2 + Pd.$$

» Le corps $C^3O^3Pd^2Cl^4$ ci-dessus résulte de l'union d'une molécule du corps $C^2O^2PdCl^2$ et d'une molécule du corps $COPdCl^2$; ce n'est pas un mélange des deux produits, $COPdCl^2$ et $C^2O^2PdCl^2$, comme le montrent bien les points de fusion de ces trois corps.

» Donc l'action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux donne les trois composés :

$COPdCl^2$..................	Chloropalladite	de carbonyle
$C^2O^2PdCl^2$..................	»	de dicarbonyle
$C^3O^3Pd^2Cl^4$..................	»	de sesquicarbonyle

répondant aux composés analogues du platine.

» Je me propose d'étudier l'action de l'acétylène sur le palladium. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrocinnamide.* Note de M. Marcel Delépine.

« L'hydrocinnamide ou cinnhydramide $C^{27}H^{24}Az^2$, découverte par Laurent [1], résulte de l'union de l'aldéhyde cinnamique et de l'ammoniaque

---

(1) *Revue scientifique*, t. X, p. 119; 1842.

avec élimination d'eau :

$$3C^9H^8O + 2AzH^3 = C^{27}H^{24}Az^2 + 3H^2O.$$

Son caractère dominant, parmi les autres hydramides, est d'être inattaquable par l'acide chlorhydrique bouillant et par les solutions alcooliques de potasse. Ces faits ont été établis par Laurent; M. Peine (1) a, plus tard, confirmé la remarquable stabilité de l'hydrocinnamide; HCl fumant ne la décompose pas, même à 250°, et l'on ne peut pas la transformer par la chaleur. Ces faits sont très intéressants, c'est pourquoi j'ai entrepris l'étude de cette substance.

» La lecture du travail de M. Peine suscite des observations que j'ai cherché à éclaircir. Ce savant n'a pas trouvé, au produit immédiat de l'action de l'aldéhyde cinnamique sur l'ammoniaque, la formule de Laurent; ses analyses le conduisirent à la formule $C^{54}H^{51}Az^5$ résultant de la réaction suivante :

$$6C^9H^8O + 5AzH^3 = C^{54}H^{51}Az^5 + 6H^2O.$$

» Voici d'ailleurs la moyenne des analyses, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{54}H^{51}Az^5$.	Calculé pour $C^{27}H^{24}Az^2$.
C...........	84,35	84,27	86,17
H...........	7,07	6,63	6,38
Az..........	$7,69 = \frac{1}{3}(7,88 + 8,13 + 7,06)$	9,10	7,45

» Ce qui frappe dans ces analyses, c'est que l'élément le plus variable quand on passe d'une formule à l'autre, c'est-à-dire l'azote, est de beaucoup inférieur au chiffre théorique 9,10. Aussi me suis-je demandé si ce corps ne serait pas un hydrate, comme l'amarine ou l'anisine. En effet, la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ exige, pour 100,

$$C = 84,15, \quad H = 6,49, \quad Az = 7,27,$$

chiffres qui s'accordent bien avec les analyses de M. Peine.

» Du même coup s'explique cette particularité que le corps $C^{54}H^{51}Az^5$, fusible à 106°-108°, donne un chlorhydrate $C^{27}H^{24}Az^2$, HCl d'où l'ammoniaque aqueuse précipite une base fusible aussi à 106°, ce qui devient évident avec la formule

$$C^{27}H^{24}Az^2, \tfrac{1}{2}H^2O,$$

le produit final étant alors identique avec le produit initial. Je me suis attaché à la vérification de cette formule; l'analyse élémentaire l'a confirmée. Trouvé pour 100 : C = 83,87, 84,20; H = 6,87, 6,98; Az = 7,59, 6,93. De plus, l'action des acides établit la non-existence du corps $C^{54}H^{51}Az^5$; le produit immédiat, fusible à 107°, sature 12,83 pour 100 de SO^4H^2 et 9,01 de HCl; la théorie exige respectivement 12,73

(1) *Berichte*, t. XVII, p. 2110; 1884.

et 9,49 pour 100 de ces deux acides pour la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$, tandis que le corps $C^{54}H^{51}Az^5$ devrait, en se décomposant suivant l'équation

$$C^{54}H^{51}Az^5 + 3RH = 2C^{27}H^{24}Az^2, RH + RAzH^4,$$

prendre une fois et demie plus d'acide. En opérant avec une quantité notable de la substance à 84,15 pour 100 de carbone et un excès d'HCl, puis portant à l'ébullition en solution alcoolique et précipitant le chlorhydrate formé par addition d'eau (car il est sensiblement insoluble dans l'alcool dilué) et évaporant à siccité le liquide filtré, on n'obtient qu'un résidu insensible, ne donnant aucune coloration avec le réactif de Nessler. Avec les doses mises en œuvre et dans l'hypothèse de la formule $C^{54}H^{51}Az^2$, on aurait dû avoir plus de $0^{gr},5$ de chlorhydrate d'ammoniaque. Enfin, le corps précipité par AzH^3, de la solution alcoolique du chlorhydrate, répond aussi à la formule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ et non pas au corps anhydre.

» Le moyen radical de trancher la question eût été de doser l'eau par dessiccation à une température convenable : malheureusement, ce procédé est impraticable parce que, même avant 100°, l'hydrate d'hydrocinnamide jaunit, s'altère, s'oxyde et peut même perdre au delà du poids théorique. Cette difficulté de la déshydratation est à rapprocher de celle de l'amarine, qui ne s'effectue que lentement à 105°; mais on peut la manifester, ainsi que les phénomènes concomittants, par l'expérience suivante : on place, au fond d'un ballon scellé plein d'air, quelques décigrammes d'hydrocinnamide et on la maintient sur un bain-marie bouillant pendant plusieurs heures. La substance fond en partie et jaunit; après le refroidissement, le haut du ballon est constellé de gouttelettes d'eau (non alcalines comme le voudrait une perte d'AzH^3); l'analyse de l'air restant montre une absorption de 1,5 pour 100 d'oxygène par rapport au poids de substance employée; de plus, cet air possède une forte odeur d'essence d'amandes amères. Ces phénomènes d'oxydation se produisent à la température ordinaire : l'hydrocinnamide, conservée en flacons, jaunit et possède cette même odeur. La lumière paraît accélérer cette action. Le produit déshydraté, après passage dans le benzène, ne fond plus que vers 131°.

» Ces faits étant établis, il reste à expliquer la basicité de l'hydrocinnamide et sa stabilité. L'étude thermochimique résout la question. 1^{gr} de l'hydrate dégage en brûlant

$$8964^{cal},8 \quad \text{et} \quad 8960^{cal},8; \qquad \text{moyenne : } 8962^{cal},8,$$

soit, pour une molécule $C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O = 385^{gr}$.

Chaleur de combustion	à volume constant.....	$3450^{Cal},68$
	à pression constante...	$3453^{Cal},5$

d'où, pour chaleur de formation :

$C^{27} + H^{24} + Az^2 + \frac{1}{2}H^2O$ liq. $= C^{27}H^{24}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$ crist.	$-79^{Cal},4$
$C^{27} + H^{24} + Az^2 = C^{27}H^{24}Az^2$ sol.	$-81^{Cal},2$

si l'on prend pour chaleur d'hydratation $+1^{Cal},8$, trouvé pour l'amarine.

» L'équation génératrice donne :

$$3\,C^9H^8O \text{ liq.} + 2\,AzH^3 \text{ diss.} = C^{27}H^{24}Az^2 \text{ sol.} + 3\,H^2O \text{ liq.} \quad + 2 \times 24^{Cal},2.$$

» Ces chiffres, supérieurs même à ceux qui correspondent à la formation de l'amarine, de l'anisine, de la furfurine, placent l'hydrocinnamide dans la classe des glyoxalidines; leur grandeur permet de s'expliquer la non-formation du véritable hydramide, la réaction étant fortement exothermique.

» En fait, l'hydrocinnamide donne des sels analogues en tous points à ceux de ces bases : j'ai préparé l'azotate, le sulfate et même un lactate cristallisé. L'amarine ne donne, avec l'acide lactique, qu'un sirop dissociable à 100°, par perte d'acide. L'hydrocinnamide serait donc une base plus forte que l'amarine, circonstance en relation avec sa plus grande chaleur de formation.

» Comme dernière analogie, je citerai l'obtention d'une combinaison $(C^{27}H^{24}Az^2)^2AzO^3Ag$, très soluble dans le chloroforme, et l'action des éthers halogénés, iodure de méthyle et chlorure de benzyle, parallèles à celles de l'amarine.

» En résumé, l'*hydrocinnamide* cristallise avec $\frac{1}{2}H^2O$ et *possède les propriétés fondamentales des glyoxalidines :* c'est une base, donnant des sels, indécomposable par les acides, conformément aux données thermiques; le corps $C^{54}H^{51}Az^5$ n'existe pas. Le nom de *cinnamine* lui conviendrait plutôt. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une oxyptomaïne.* Note de M. Œschner de Coninck [1].

« J'ai présenté à l'Académie, en 1888, l'étude détaillée d'une ptomaïne pyridique, possédant la composition d'une collidine $(C^8H^{11}Az)$.

» La facile oxydabilité de cette ptomaïne m'a engagé à essayer l'action de l'eau oxygénée. Ce sont les résultats de cette étude que j'ai l'honneur de communiquer aujourd'hui à l'Académie.

» J'ai employé une eau oxygénée très étendue, qui a été laissée au contact de la ptomaïne pendant plusieurs semaines, dans une fiole conservée à l'abri de la lumière,

(1) Ces recherches ont été faites dans mon service, à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

afin d'éviter la production de résines qui ont plusieurs fois faussé les résultats analytiques. La fiole était agitée de temps à autre, puis replacée dans l'obscurité. Il se forme peu à peu une masse jaunâtre, solide et dure, qui est dissoute dans HCl étendu. La liqueur acide est agitée avec l'éther, qui enlève quelques produits résineux et des matières colorantes.

» Après décantation, la liqueur aqueuse est traitée par un léger excès de potasse en lessive, et la base est extraite au moyen du chloroforme. L'évaporation spontanée abandonne celle-ci sous forme d'une masse solide, légèrement jaunâtre et amorphe. Un second et un troisième traitement permettent d'obtenir un produit blanc, d'aspect cristallin.

» Desséché à l'étuve à 110°, il a fourni à l'analyse les nombres suivants : $C = 69,78$; $H = 8,24$; $Az = 10,30$ (la théorie pour la formule $C^8H^{11}AzO$ exige : $C = 70,07$; $H = 8,03$; $Az = 10,22$).

» L'oxyptomaïne ainsi obtenue n'est pas déliquescente; un peu soluble dans l'eau chaude, à laquelle elle communique une réaction nettement alcaline, elle est tout à fait insoluble dans l'eau froide; elle se dissout assez bien à froid, beaucoup mieux à chaud, dans l'éther absolu et dans l'alcool absolu; son principal dissolvant est le chloroforme, qui la prend rapidement, même à basse température.

» Elle se ramollit vers 250° et fond un peu au-dessus, vers 260°, en se décomposant brusquement; la masse se charbonne, en dégageant l'odeur bien connue des bases pyridiques.

» Elle se dissout facilement dans les principaux acides minéraux et organiques. J'ai préparé le chlorhydrate qui répond à la formule $C^8H^{11}AzO.HCl$; c'est un sel blanc, cristallisé, un peu déliquescent, très soluble dans l'eau à toute température. L'eau bouillante finit par le décomposer. Le chloroplatinate $(C^8H^{11}AzO.HCl)^2 + PtCl^4$ a été obtenu sous la forme d'une poudre cristalline d'un jaune orangé; il fond à 210° en un liquide limpide et subit alors une décomposition partielle. L'eau froide le dissout à peine, l'eau tiède un peu plus; l'eau bouillante le décompose complètement, comme il était facile de le prévoir d'après son action sur le chlorhydrate (voir plus haut).

» Chauffée à haute température, dans un petit appareil distillatoire, à l'abri de l'oxygène de l'air, avec un excès de poudre de zinc, la base est réduite, et il y a régénération de la collidine ayant servi de point de départ :

$$C^8H^{11}AzO + Zn = ZnO + C^8H^{11}Az.$$

» Le mode de formation du composé nouveau décrit dans cette Note,

ses propriétés, ses réactions, en font une oxycollidine, ou *collidone*,

$$C^8H^{10}(OH)Az,$$

homologue supérieur des oxypyridines antérieurement décrites. Elle paraît être la première collidone connue. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action de la fleur du vin sur la sorbite*. Note de M. **Gabriel Bertrand** [1], présentée par M. Duclaux.

« On sait que le sucre connu maintenant sous le nom de *sorbose* avait été découvert par Pelouze dans des circonstances si obscures qu'on n'avait pu, depuis, en réaliser la préparation que très rarement et tout à fait par hasard.

» En soumettant cette singulière question à une étude méthodique, j'ai reconnu que le sorbose ne préexiste pas dans le jus de sorbes, mais qu'il y prend naissance quand un microbe spécial, généralement apporté par la mouche des vinaigreries, se développe sur ce jus, laissé au contact de l'air. Le microbe fixe alors l'oxygène sur la sorbite et la transforme en sorbose.

» Si, le plus souvent, on n'obtient pas ce dernier, c'est que des cryptogames divers envahissent le jus de sorbes et l'épuisent de ses substances dissoutes. Parmi ces cryptogames, j'ai signalé le *Saccharomyces vini* [2], ou fleur de vin, qui se développe presque toujours après la fermentation alcoolique du jus, puis des moisissures diverses, principalement *Penicillium glaucum* [3]. C'est en éliminant tous ces parasites et en cultivant, à l'état pur, la bactérie oxydante, qu'on peut obtenir maintenant la transformation régulière de la sorbite en sorbose, avec des rendements de 80 pour 100.

» Depuis la publication de ces résultats, vérifiés en Allemagne par Tollens, M. Matrot a cru reconnaître que la transformation de la sorbite en sorbose pouvait aussi s'effectuer sous l'influence d'une mycolevure qu'il

---

(1) Travail du laboratoire de Chimie du Muséum.

(2) Syn. *Sacch. mycoderma* Rees; *Mycoderma cerevisiæ* et *Mycoderma vini* Desmazières.

(3) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 900, et *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 627; 1896.

croit même plus active que les bactéries employées jusqu'ici ([1]). Or cette mycolevure, examinée par M. Bourquelot, ne serait autre que la fleur du vin, microrganisme que j'ai précisément placé parmi ceux qui vivent sur le jus de sorbes sans donner de sorbose. En présence d'une telle contradiction, j'ai cru nécessaire de revenir avec quelques détails sur un fait que j'avais seulement avancé. Ce sont ces détails que j'expose aujourd'hui, après avoir répété la plupart de mes expériences primitives.

» Quand on ensemence de la fleur du vin, *absolument exempte d'autres microrganismes,* sur un liquide nutritif contenant de la sorbite, celle-ci est détruite peu à peu, en donnant de l'eau et du gaz carbonique, mais sans qu'on puisse constater, à aucun moment, la présence de sorbose dans le liquide.

» Dans une expérience, deux matras contenant chacun 50^{cc} d'une décoction de levure additionnée de sorbite (environ 4 pour 100), furent stérilisés et placés dans l'étuve à +30°, l'un d'eux ayant été ensemencé avec une trace de *Saccharomyces vini* pur. En douze heures, la surface du liquide était déjà couverte par le voile.

» Après trois semaines, le contenu des matras fut analysé et les résultats comparés avec ceux obtenus dans des circonstances analogues, sur la même décoction de levure, non additionnée de sorbite. Ces résultats, consignés dans le Tableau suivant, montrent qu'il n'y avait pas trace de sorbose dans la culture, mais que 38,7 pour 100 de la sorbite avaient disparu.

	Résidu à + 100°.	Acidité (en acide acétique).	Pouvoir réducteur.
Décoction de levure + sorbite (ensemencée)...	1,33	0,023	Nul.
» » (non ensemencée).	2,08	0,023	»
Décoction de levure seule (ensemencée)........	0,19	0,013	»
» (non ensemencée)....	0,22	0,023	»

» Parallèlement, dans d'autres matras, pour être sûr de ne pas contaminer les précédents par des ouvertures trop fréquentes et ne pas changer le titre de la solution, on avait vérifié, jour par jour, l'absence totale de sorbose.

» C'est là un résultat que j'ai eu, pendant plusieurs années, l'occasion de constater dans un nombre considérable d'expériences où les conditions étaient cependant aussi variées que possible.

» Ainsi, j'ai employé de la fleur du vin de plusieurs origines; au début, je prenais celle qui se développait spontanément sur le suc de sorbier; plus tard, j'en ai recueilli sur du vin, du suc de plusieurs fruits. J'ai varié aussi les conditions de culture, en faisant végéter le cryptogame à diverses

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXV, p. 874; 1897.

températures, soit en présence d'un grand excès d'oxygène, soit, au contraire, en diminuant beaucoup l'accès de celui-ci ; les résultats n'ont jamais changé quant à la production du sorbose.

» Enfin, j'ai opéré avec du suc provenant de trois espèces différentes de sorbes, recueillies à des états de maturation très divers et dans plusieurs localités ; j'ai utilisé aussi du suc de cerises, du vin blanc ou rouge, de la décoction de levure ou du bouillon à la peptone, additionnés de sorbite.

» Dans aucun cas, la fleur du vin n'a donné trace de sorbose, tandis que la bactérie que j'ai signalée produisait rapidement ce sucre.

» Bien mieux, quand on opérait sur du jus de sorbes, dont le pouvoir réducteur après la fermentation alcoolique correspond encore à quelques grammes de glucose par litre ([1]), on constatait toujours la disparition partielle de celui-ci, en même temps que d'autres substances, par l'action de la fleur du vin.

» Ainsi, pour citer un exemple, un demi-litre de jus de sorbes fermenté fut additionné d'un demi-volume d'eau et placé à l'étuve à + 30°, dans une cuvette ronde de $0^m,21$ de diamètre. La fleur du vin, ensemencée sur le liquide, s'y développa très rapidement. Après dix jours, les cellules furent séparées par filtration et le liquide, ramené à son volume primitif, fut analysé. On trouva :

	Avant la culture.	Après la culture.
Matières dissoutes..............	18,70 pour 100	14,05 pour 100
Pouvoir réducteur (en glucose)...	4,20 »	1,60 »

» D'après toutes ces observations, il semble bien difficile d'attribuer les résultats avancés par M. Matrot soit à une condition expérimentale encore à définir, soit à une race particulière de fleur du vin. Cet auteur déclare, en effet, s'être servi de mycoderme récolté indifféremment sur du jus de sorbes ou du vin, et avoir obtenu du sorbose dans de nombreuses expériences « quel qu'ait été le ferment employé dans l'oxydation ». On comprendrait mal que tous ces ferments appartinssent précisément à une seule race, race différente du type unique que j'ai rencontré dans toutes mes expériences.

» Au contraire, si on remarque que M. Matrot recommande de faire les cultures dans de simples cuvettes, exposées par conséquent à l'air dans l'étuve, on s'étonnera moins que des bactéries oxydantes aient pu se propager de cuvette en cuvette, par l'intermédiaire de mouches ou autrement,

---

([1]) Ce pouvoir réducteur ne paraît pas dû à un reste de sucre.

et ajouter ainsi leur action propre à celle de la fleur du vin. Cette explication me paraît d'autant plus vraisemblable que j'ai rencontré moi-même assez souvent de telles associations spontanées au début de mes recherches, et je puis déclarer qu'elles ne sont pas toujours faciles à reconnaître. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur la préparation des vins blancs à l'aide des raisins rouges.* Note de M. V. **Martinand.** (Extrait.)

« J'ai montré que l'oxygène de l'air décolore le moût obtenu par le pressurage de la plupart des variétés de raisins rouges, et cela contrairement aux faits enseignés et publiés : que l'air avivait et augmentait l'intensité colorante du moût et du vin....

» Quelques faits, que j'ai pu observer, m'ont permis d'établir un procédé nouveau de préparation des vins blancs, qui consiste : 1° à extraire des raisins la plus grande quantité de moût possible; 2° à arrêter la fermentation du moût (et dans ce but, je conseillais le refroidissement); 3° à aérer le moût jusqu'à sa décoloration; 4° à séparer par décantation ou filtration le moût des parties solides; 5° à faire fermenter le moût.

» Ce procédé s'applique à la vinification en blanc de toutes les variétés de raisins dont le moût est décolorable par l'air....

» Le moût en fermentation, lorsqu'il s'est formé déjà plusieurs volumes pour 100 d'alcool, ne se décolore pas par l'aération; le moût décoloré se recolore par la fermentation, si on ne le sépare pas des pulpes et des produits oxydés. »

PHYSIOLOGIE. — *De l'influence des intermittences de repos et de travail sur la puissance moyenne du muscle.* Note de MM. **André Broca** et **Charles Richet**, présentée par M. Marey.

« Dans deux Notes précédentes (*Comptes rendus,* t. CXXVI, p. 356 et 485; 1898) nous avons étudié la puissance des muscles fléchisseurs de l'index en régime permanent continu maximum, et nous avons donné les lois qui relient cette puissance maximum au poids soulevé et à la fréquence des contractions. Nous présentons aujourd'hui les résultats obtenus avec des alternances de repos et de travail.

» Nous désignerons par *fréquence* le nombre des contractions que le

muscle effectuerait en une minute s'il continuait à se contracter pendant le repos. Ainsi l'expression : *fréquence* 100, et *alternances* (de repos et de travail) 6^s, signifie que le muscle en travail continu ferait 100 secousses par seconde, mais que toutes les six secondes il y a eu six secondes de repos.

» Cela posé, étudions d'abord l'influence d'une minute de repos. Nous avons dit antérieurement que pendant la première minute on fait toujours un travail plus fort que pendant le travail continu permanent. Il s'ensuit qu'après un certain repos on retombe sur une première minute dans laquelle le travail est fort. Or il se trouve que l'excès de ce travail de la première minute, après repos, sur les autres minutes de travail exécuté en régime permanent compense à peu près le repos. La totalité du travail accompli n'aura donc pas subi de diminution appréciable.

» Cette influence des intermittences est plus évidente encore, si l'on compare un travail régulier, continu, à un travail dans lequel se succèdent des alternatives rythmées de travail et de repos. Même si l'on ne tient pas compte du travail produit, on observe un phénomène remarquable et sur lequel nous appelons l'attention : c'est que la fatigue diminue et que la douleur disparaît, et que, tout en donnant, comme dans le travail continu régulier, un effort maximum, on peut poursuivre longtemps cet effort maximum qui, dans le travail continu, eût été extrêmement pénible.

» Nous distinguerons trois cas : celui des poids faibles, inférieurs à 500^{gr}; celui des poids moyens, de 500^{gr} à 1000^{gr}, et celui des poids forts, audessus de 1000^{gr}.

» *Dans le premier cas, les intermittences sont nuisibles; dans le second cas, elles sont indifférentes; dans le troisième cas, elles sont favorables à la production du travail.*

» Dans le premier cas, en effet, c'est plutôt la course possible du muscle qui limite le travail que la fatigue véritable.

» Dans le second cas, de nombreuses expériences nous ont prouvé que les intermittences ne modifient pas la puissance moyenne, et que le travail continu n'est pas supérieur au travail avec intermittences (de trente secondes et au-dessous). Même il lui est légèrement inférieur.

» Nous donnons un exemple dans lequel les chiffres représentent en kilogrammètres par seconde la moyenne de six minutes de travail (fréquence : 150 par seconde) :

Travail.	Repos.	A. B. (P. de 900gr).	Ch. R. (P. de 600gr).
Continu	Nul	0,0237	0,0097
30s	30s	0,0253	0,0144
30s	20s	0,0241	0,0151
30s	15s	0,0210 (?)	0,0162
15s	15s	0,0281	0,0169
15s	10s	0,0272	0,0195
10s	10s	0,0250	0,0175
10s	8s	0,0295	0,0182
10s	6s	0,0264	0,0195
4s	4s	0,0304	0,0195
4s	3s,2	0,0294	0,0208
4s	2s,4	0,0289	0,0214
4s	1s,6	0,0276	0,0201
4s	0s,8	0,0289	0,0201
Continu	Nul	0,0280	0,0182

» De là cette conclusion que, si des intermittences alternent avec le travail, *le travail total reste constant;* fait imprévu et paradoxal, et que nous n'oserions pas énoncer s'il n'était le résultat de nombreuses expériences tout à fait concordantes.

» Dans le troisième cas, poids forts, supérieurs à 1000gr, l'influence salutaire des intermittences apparaît en toute évidence. On peut alors effectuer un travail qui eût été impossible en régime continu (2000gr au lieu de 1250gr pour B.; 1500gr au lieu de 1100gr pour R.). Nous citerons seulement quatre expériences qui nous dispenseront d'entrer dans de plus longs développements. Dans ces expériences, les temps de repos et de travail étaient égaux (alternances).

Alternances.	B. (P. de 1250gr). Fréq. 100.	B. (P. de 1250gr). Fréq. 200.
Continu	0,053	Impossible
0s,5	0,059	0,057
1s	0,058	0,068
1s,3	0,058	0,066
2s,6	0,057	0,067
6s,2	0,055	»

	R. (P. de 1050gr). Fréq. 200.
Continu	Impossible
0s,3	Impossible
0s,7	0,028
1s	0,030
1s,6	0,035
2s,6	0,031

» La dernière expérience montre, pour la fréquence 200 et l'alternance de 1ˢ,3, l'accroissement de la puissance avec les poids, même supérieurs à ceux qui sont compatibles avec le régime continu.

Poids en grammes.	Puissance.	Poids en grammes.	Puissance.
800	0,050	1300	0,080
900	0,058	1400	0,084
1000	0,065	1500	0,091
1100	0,070	1600	0,089
1200	0,076	1700	0,084

» Ainsi, au point de vue pratique, nous pensons, par l'analyse expérimentale (au moins pour les fléchisseurs de l'index), avoir trouvé les meilleures conditions du travail :

» 1° Un poids très fort, de 1500^{gr};

» 2° Une fréquence très grande, de 200 par minute;

» 3° Des intermittences de deux secondes environ de repos, alternant avec deux secondes de travail.

» Quant à la conclusion théorique, c'est que, pour le travail maximum du muscle, une circulation active, avec réparation par le sang oxygéné, est nécessaire. Des contractions répétées, énergiques et continues, en épuisant l'oxygène du sang irrigateur, mettent le muscle dans un état voisin de celui que nous avons appelé (*Archives de Physiologie*, 1897) *de contraction anaérobie*, état que nous avons démontré être funeste à la vie musculaire. Par conséquent, plus la circulation sera active, moins il y aura à craindre la fatigue et la ruine du muscle, dues aux produits nocifs de la contraction musculaire, pendant l'état anaérobie.

» Le repos du muscle, quelque court qu'il soit, est, grâce à la vasodilatation due au travail antérieur, une condition essentielle au développement de la puissance maximum. »

ZOOLOGIE. — *Évolution et structure des éléments conjonctifs chez la Paludine.* Note de M. JOANNES CHATIN.

« Au cours d'une série de recherches dans lesquelles je me proposais d'observer les faits de mobilisation et de multiplication cellulaires, consécutifs à l'invasion de la Paludine (*Paludina vivipara* L.) par la Cercaire

hérissée, j'ai été conduit à reprendre intégralement l'étude du tissu conjonctif palléal. Une extrême confusion règne encore à son sujet; elle n'est pas moins imputable aux divergences des auteurs qu'aux néologismes qu'ils n'ont cessé de multiplier pour appuyer leurs vues.

» Tous les éléments ainsi décrits sous les noms les plus variés se ramènent en réalité à un seul et même type, la cellule conjonctive. C'est à elle qu'on doit rapporter les *cellules ramifiées*, *cellules vésiculeuses*, *cellules plasmatiques*, *cellules compactes*, *cellules étoilées*, *cellules multipolaires*, *vésicules de Langer*, *cellules de Leydig*, etc.

» Dès qu'on étudie, avec une technique sérieuse, l'histologie du manteau de la Paludine, on constate que les prétendus tissus étoilé, compact, vésiculeux, plasmatique, etc. se rapprochent étroitement : tous les états de passage existent entre eux; pour mettre hors de doute leur intime pureté, il suffit de suivre l'évolution de la cellule conjonctive.

» A l'état initial, durant sa période de première jeunesse, elle présente constamment les mêmes dispositions dans son protoplasma aussi bien que dans son noyau. Toujours très réduit par rapport à celui-ci, le plasma somatique est sensiblement homogène; son aspect est plus souvent granuleux que spumeux ou réticulé.

» Mais ce qui caractérise essentiellement le noyau de la jeune cellule, c'est son volume : il s'affirme au point d'envahir presque totalement l'élément dont le plasma somatique se limite à une mince zone périnucléaire. J'ai déjà eu l'occasion de signaler cette karyomégalie chez divers Mollusques ([1]), mais je crois devoir y insister de nouveau. Cette notion n'apporte pas seulement une contribution intéressante pour l'histoire de la cellule conjonctive, elle explique, en outre, certaines erreurs.

» Telle est, en particulier, l'origine de ces descriptions, dans lesquelles on mentionne une *couche de noyaux ovoïdes*, une *couche de noyaux granuleux*, etc. On comprend comment des observateurs, peu familiarisés avec les faits de karyomégalie, ont pu commettre cette méprise. Le tissu palléal se trouve dans un état exceptionnel de suractivité; celle-ci ne se manifeste pas seulement sous l'influence des causes pathologiques, à la suite d'un traumatisme ou d'une invasion parasitaire; elle est aussi évidente dans les circonstances normales : la constitution générale du manteau, ses rapports, mieux encore et surtout la circulation intensive dont il est le siège suffisent à l'expliquer amplement. Il en résulte que, dans les pro-

---

([1]) *Comptes rendus*, séance du 26 novembre 1894.

fondeurs ou dans les mailles de ce tissu conjonctif, on rencontre nombre d'éléments jeunes, à gros noyaux, souvent stratifiés et pouvant faire croire à l'existence de noyaux libres, de plasmodes plurinucléés, etc.

» Ces caractères initiaux s'effacent d'ailleurs promptement : la cellule conjonctive tendant vers son état de complet développement, de nombreuses différenciations s'opèrent et retentissent sur sa forme extérieure, comme sur sa constitution interne ; c'est à ce double point de vue qu'elle doit être maintenant examinée.

» Ses caractères morphographiques sont d'autant plus malaisés à résumer sommairement que nulle part le polymorphisme et le métabolisme de l'élément conjonctif ne s'exagèrent autant que chez les Mollusques. Cependant, il est quelques formes qui se dégagent immédiatement.

» En première ligne, se placent les cellules vésiculeuses, de beaucoup les plus répandues. On peut en rapprocher divers types, sans cesse représentés comme des espèces histiques, distinctes et autonomes : cellules de Leydig, vésicules de Langer, cellules plasmatiques ; leur contour est ovoïde ou sphéroïdal, mais leur taille et certains détails de leur structure les distinguent des cellules vésiculeuses ordinaires. La forme rameuse ou étoilée est assez fréquente ; non seulement on peut l'observer sur des cellules tissulaires, examinées *in situ* dans les masses conjonctives, mais elle se rencontre dans les éléments mobilisés pour se porter à la rencontre des parasites, etc. Elle est très rare dans les cellules en voie de partition.

» Corrélativement à son polymorphisme, l'élément conjonctif présente des dimensions très variables. Dans une Note aussi succincte, je ne saurais donner que quelques approximations générales : durant la période initiale, décrite plus haut, le diamètre moyen est de 6^{μ} ; aux stades suivants et selon les diverses formes, il varie de 10^{μ} à 50^{μ}. Cet accroissement porte principalement sur le protoplasma, dont l'aspect se modifie : des vacuoles y apparaissent et s'étendent parfois au point de refouler le plasma vers la périphérie, dessinant une sorte d'*utricule primordiale* reliée à l'intérieur par des trabécules. Les cellules dites *de Leydig* et *de Langer* montrent surtout cette disposition. Lorsque le protoplasma demeure plus continu, peu vacuolaire, il offre généralement une structure réticulée, très différente de l'aspect granuleux du début.

» Des changements tout aussi notables s'opèrent dans l'appareil nucléaire : la karyomégalie originelle n'est plus qu'un souvenir ; le noyau se trouve ramené, par le développement même du plasma somatique, à des dimensions plus normales. Sa structure est également mieux définie : la

membrane nucléaire se distingue plus aisément; la formation nucléinienne présente une double différenciation chromatique et achromatique.

» Ces détails, relatifs à la constitution de l'appareil nucléaire, se précisent mieux encore lorsqu'on examine la cellule, non plus à l'état quiescent, mais durant sa période de partition.

» On peut regretter que, se bornant à mentionner des faits de division dans le tissu conjonctif des Gastéropodes, les auteurs aient généralement négligé de faire connaître les divers processus de cette division. Une telle étude ne laisse pourtant pas d'être instructive, ainsi que j'espère pouvoir l'établir dans une prochaine Communication. »

ZOOLOGIE. — *La dissociation de l'œuf en un grand nombre d'individus distincts et le cycle évolutif chez l'*Encyrtus fuscicollis (*Hyménoptère*). Note de M. **Paul Marchal**, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« La reproduction asexuée peut se manifester chez les Insectes à différents stades de l'ontogénèse. Tantôt ce sont des larves qui reproduisent par bourgeonnement à l'intérieur de leur corps de nouvelles larves (pédogénèse); tantôt ce sont des adultes qui donnent naissance à de nouveaux individus se développant dans les ovaires des parents (parthénogénèse des Pucerons). Nous venons de découvrir chez les Hyménoptères parasites un nouveau mode de reproduction qui complète cette série de phénomènes dont elle constitue, en quelque sorte, le premier degré; chez l'*Encyrtus fuscicollis* que nous avons observé, c'est, en effet, au début de l'ontogénèse, dans l'œuf lui-même, que se produit la dissociation du corps, et c'est aux dépens d'un œuf unique que l'on va voir se constituer un nombre d'embryons très grand, pouvant dépasser cent, et tous destinés à devenir des Insectes parfaits qui, en général tout au moins, seront de même sexe.

» M. Ed. Bugnion ([1]) avait déjà observé que les chenilles de l'Hyponomeute du Fusain pouvaient, dans le courant de juin, contenir des chaînes d'embryons parasites fort curieuses. Ces chaînes, dont on ne trouvait, en général, qu'un exemplaire par chenille parasitée, étaient formées, en moyenne, de cinquante à cent individus disposés à la suite les uns des

---

([1]) Ed. Bugnion, *Recherches sur le développement postembryonnaire, l'anatomie et les mœurs de l'*Encyrtus fuscicollis (*Recueil zoologique suisse*, t. V, p. 435-535, 1891).

autres, englobés dans une masse granuleuse analogue à un vitellus et *réunis dans un long tube épithélial commun* qui, fermé aux deux bouts, flottait dans la lymphe de la chenille à côté du tube digestif. Bugnion suivit le développement de ces embryons et vit que chacun d'eux donnait naissance à un *Encyrtus fuscicollis*. Comment et où l'*Encyrtus* effectuait-il sa ponte? Quelles étaient surtout l'origine et la signification du tube épithélial commun enveloppant la chaîne d'embryon? Il y avait là des questions bien faites pour exciter la curiosité du naturaliste. M. Bugnion pensait que l'*Encyrtus* éclos en été hivernait ou présentait une seconde génération ayant pour hôte un animal inconnu; il estimait que, en tout cas, il devait, pendant le mois de mai, déposer ses œufs *par paquets* à l'intérieur de la chenille de l'Hyponomeute; quant au tube épithélial, il dérivait, d'après lui, des amnios des embryons séparés secondairement de ces derniers et soudés bout à bout. Ces déductions, bien que fort légitimes en apparence, ne répondent pourtant nullement à la réalité des faits.

» J'ai observé la ponte de l'*Encyrtus fuscicollis;* or, ce n'est pas au mois de mai qu'il dépose ses œufs, mais c'est au mois de juillet, quelques jours à peine après être éclos; de plus, ce n'est pas dans la chenille, mais dans la ponte même de l'Hyponomeute que ses œufs sont pondus. Le minuscule Chalcidien se pose sur une ponte et s'y installe pendant des heures, lardant successivement avec sa tarière tous ou presque tous les œufs qu'elle présente. Je réserve les détails de cette opération, que j'ai longuement observée, pour un prochain Mémoire, et je me contente de dire que le temps nécessaire à l'*Encyrtus* pour déposer son œuf dans celui de l'Hyponomeute varie entre une demi-minute et deux minutes; presque aussitôt après, il passe à un autre œuf de la même ponte et ainsi de suite, durant des heures entières; puis, lorsqu'il a terminé, il gagne une autre ponte et recommence sa manœuvre.

» Un fait capital résulte de l'observation précédente. Étant donnée la quantité d'œufs limitée contenue dans les ovaires d'un *Encyrtus*, il est matériellement impossible que, dans le temps si court nécessaire pour effectuer sa ponte, il dépose, dans chaque œuf de Papillon, un nombre d'œufs égal à celui des embryons composant une des chaînes dont nous avons parlé. Un seul œuf doit donc être pondu dans l'œuf de l'Hyponomeute et cet œuf unique doit se dissocier en un grand nombre d'embryons.

» Cette déduction qui s'impose est prouvée par l'observation directe. J'ai assisté au commencement de l'évolution de l'œuf et j'ai constaté que son amnios est d'abord constitué comme celui des autres Chalcidiens

connus; puis, ses cellules se multipliant rapidement, il s'allonge de façon à former le tube épithélial. Quant aux cellules qui se trouvent à l'intérieur de l'amnios, au lieu de se constituer en un seul embryon, comme c'est le cas habituel, elles se dissocient de façon à donner naissance à toute une légion de petites *morula*, qui plus tard s'organiseront en embryons et se disposeront en file, à mesure que l'enveloppe amniotique, tout en grandissant, passera de la forme vésiculaire primitive à celle d'un long tube flexueux. Tout le produit de la segmentation n'est pourtant pas consacré à la formation des embryons; dès le début, on voit s'isoler, à la périphérie, une masse cellulaire en forme de croissant qui augmente graduellement de taille et se dissocie pour former vraisemblablement la masse granuleuse qui remplit le tube amniotique et englobe les embryons.

» De l'observation qui précède il résulte donc la découverte d'un mode de reproduction entièrement nouveau chez les Arthropodes et dont il est difficile, je crois, de trouver un équivalent chez les Métazoaires. Comment maintenant doit-on interpréter ce curieux cas de métagénèse? Faut-il considérer le tube contenant la chaîne d'embryons comme une nourrice dont le soma serait représenté par le tube épithélial et par les cellules internes ne participant pas à la formation des embryons? On ne peut s'empêcher de penser aux Cysticerques et aux Orthonectides; mais de tels rapprochements seraient actuellement imprudents. Nous préférons nous borner aux faits, en attendant pour leur interprétation générale que les observations que nous poursuivons sur des espèces différentes nous fournissent de plus amples données. »

MINÉRALOGIE. — *Sur les anomalies optiques et le polymorphisme.* Note de M. **Fréd. Wallerant**, présentée par M. Fouqué.

« Dans son célèbre Mémoire sur les anomalies optiques, Mallard a développé une théorie permettant d'expliquer, en s'appuyant sur les seules lois de la Cristallographie, le polymorphisme et les anomalies optiques de certains cristaux. Cette théorie a soulevé plusieurs objections : 1° les cristaux les plus symétriques résultant de l'enchevêtrement de cristaux moins symétriques ne sont pas homogènes, puisque les particules fondamentales, différemment orientées, ne sont pas sur des réseaux parallèles; 2° certains cristaux, quoique agissant sur la lumière polarisée, possèdent des angles qui sont exactement ceux de cristaux isotropes et ne peuvent, par suite, être considérés comme appartenant à un système de symétrie

inférieure; 3° les nitrates cubiques d'une part, les aluns de l'autre, isotropes quand ils sont purs, deviennent anisotropes en se mélangeant; 4° les cristaux de symétrie inférieure, maclés suivant la loi d'association dans la forme la plus symétrique, quoique se pénétrant intimement, restent toujours distincts et ne donnent pas naissance à la forme la plus symétrique.

» Or il est facile de faire tomber ces objections en faisant dériver les formes les moins symétriques de la forme la plus symétrique, au lieu de faire l'inverse, comme l'a proposé Mallard. Normalement, les formes les moins symétriques sont des formes mériédriques de la forme la plus symétrique; autrement dit, les particules fondamentales s'orientent de façon à donner naissance à des particules symétriques possédant la totalité, ou seulement certains des éléments de symétrie du réseau. Quand toutes les formes sont stables à la même température, non seulement elles peuvent se macler suivant les lois établies par Mallard, mais encore, puisqu'elles ne diffèrent que par l'orientation des particules fondamentales, elles peuvent s'associer en particules de formes quelconques, de tailles quelconques pour donner des cristaux dont les propriétés physiques, dépendant de la structure, sont éminemment variables.

» Tel est le cas de la fluorine qui présente exactement les angles d'un cristal terquaternaire, et qui tantôt est cubique, tantôt ne possède qu'un axe ternaire et trois plans de symétrie, tantôt ne possède qu'un plan de symétrie; les deux dernières formes sont mériédriques de la variété cubique et peuvent s'associer avec elle en toutes proportions.

» De même les cristaux de boracite sont exactement cubiques au point de vue morphologique; mais ils sont composés, comme l'a montré Mallard, de douze pyramides, orthorhombiques hémimorphes, d'après M. Baumhauer. Ces pyramides sont orientées de façon que leur axe binaire coïncide avec un axe binaire du cristal total considéré comme cubique et leurs deux plans de symétrie avec un plan de symétrie principal et un plan de symétrie non principal. La boracite anisotrope est donc encore un cristal mériédrique, mais la forme holoédrique n'est pas stable à la température ordinaire et il faut chauffer le cristal orthorhombique pour permettre aux particules fondamentales de tourner autour de leur centre de gravité de façon à donner naissance à une particule holoédrique.

» Mais dans bien des cas, c'est l'inverse qui se produit : à la température ordinaire, les conditions d'équilibre ne sont pas rigoureusement satisfaites dans les formes les moins symétriques; elles ne le sont que grâce à une

légère contraction ou dilatation entraînant un changement de densité et une faible déformation du réseau. Celui-ci ne possède plus que des axes limites et si les cristaux quasi symétriques peuvent se macler autour de ces axes, ils restent toujours distincts et ne peuvent donner naissance à la forme la plus symétrique. Ils ne sont pas en rapport direct avec celle-ci, mais ce rapport s'établit par l'intermédiaire d'une forme instable ayant le même réseau que le cristal le plus symétrique.

» L'aragonite, par exemple, qui cristallise en prisme de 116°, présente fréquemment une macle constituée par trois cristaux orientés à 120° l'un de l'autre, mais jamais dans les parties communes on n'observe de calcite; en outre les trois indices de réfraction de l'aragonite sont supérieurs au plus petit indice de la calcite. Celle-ci ne peut donc résulter d'un groupement de trois cristaux d'aragonite de 116° orientés à 120°. D'ailleurs l'expérience consistant à transformer l'aragonite en calcite par l'action de la chaleur le démontre également. Quand on chauffe l'aragonite, ses indices diminuent et l'angle se rapproche progressivement de 120° : en effet, d'après Fizeau, non seulement le coefficient de dilatation de la petite diagonale de base est plus grand que celui de la grande diagonale, mais encore il augmente avec la température trois fois plus vite que lui. Cette augmentation paraît se faire brusquement lorsqu'on approche de la température de transformation, puisqu'à cette température l'aragonite éclate. Ce n'est pas, comme on le voit, une aragonite de 116°, mais probablement une aragonite de 120°, qui se transforme en calcite. Je ferai remarquer que cette déformation, dans la théorie de Mallard, est plus complexe; certains réseaux, pour devenir parallèles à celui d'un édifice orienté à + 120° du réseau originaire, doivent se déformer de −4°; d'autres, pour devenir parallèles à celui d'un édifice orienté à −120°, doivent se déformer de +4°. Il est donc plus simple d'admettre une seule déformation, indiquée par l'expérience, consistant en une transformation des réseaux de 116° en réseaux de 120° existant dans la calcite. On n'oubliera pas d'ailleurs que l'aragonite et la calcite doivent être considérées comme deux formes mériédriques d'un carbonate de chaux hexagonal que nous ne connaissons pas encore. »

GÉOLOGIE. — *Contribution à la géologie du bas Sénégal.* Note de M. Stanislas Meunier.

« Au milieu de l'activité déployée, par les naturalistes de toutes les spécialités, dans l'étude du continent africain, on est très étonné de voir

l'espèce d'oubli dans lequel est resté, au point de vue géologique, le littoral sénégalais. Les collections du Muséum renferment des séries d'échantillons ramassés sur cette côte ([1]), mais sans que les collecteurs aient été à même d'apprécier les relations mutuelles des différents terrains, et cette ignorance s'explique par le peu de relief du pays et par l'extension, à sa surface, de sables récents et de latérites qui masquent les détails de sa constitution. Il a fallu, pour que cette lacune fût enfin comblée, que des recherches industrielles, poursuivies dans l'espérance de découvrir des gisements exploitables de phosphate de chaux, aient provoqué de très nombreux forages distribués systématiquement. Grâce au dévouement à la Science de M. Auguste Dollot, que je me fais un plaisir de remercier, j'ai été mis en possession des intéressants documents ainsi réunis : je demande à l'Académie la permission de résumer mes principaux résultats.

» Du rapprochement mutuel des échantillons étudiés, il paraît d'abord résulter que l'on doit les répartir en quatre niveaux principaux, au-dessus desquels s'étend le manteau superficiel de matériaux détritiques qui vient d'être rappelé. Le plus ancien de ces terrains consiste en couches calcaires, souvent riches en fossiles, et mêmes pétries en quelques points, comme Pobenquine, de grosses turritelles et de bivalves dont nous n'avons que des moules incomplets. Quelques comparaisons, d'ailleurs trop peu nombreuses, tendraient à faire rapprocher stratigraphiquement ces calcaires, qui sont redressés et plissés, des roches crétacées étudiées par M. von Kœnen dans le Cameroun. Au-dessus d'eux se développent, avec une épaisseur qui peut dépasser 14^m, des argiles feuilletées, blanches, très remarquables par les concrétions siliceuses, voisines des ménilites, dont elles sont remplies, et qui, au microscope, se montrent comme constituées par d'innombrables rhomboèdres de dolomie, réunis entre eux par un ciment argilo-siliceux. On retrouve ces rhomboèdres jusque dans la pâte des silex et parfois le produit de leur épigénie. Ces roches singulières supportent des couches plus ou moins compliquées, suivant les points, et qui présentent le double intérêt d'être fossilifères et de constituer un niveau phosphaté des mieux caractérisés. Les fossiles, consistant surtout en dents de poissons, ont un faciès éocène qui permet de rapprocher les phosphates sénégalais de certains dépôts algériens et tunisiens bien connus. Quant au phosphate,

---

([1]) Depuis 1820 par Grandin, jusqu'à 1824, de Beaufort; 1829, Perrotet, Tourette et surtout Leprieur; 1836, Eugène Robert; 1835, Heudelot; 1850, Raffenel.

il paraît s'être introduit dans les couches à la faveur d'une imprégnation dont il est possible de soupçonner certaines conditions. Enfin, l'ensemble est couronné par des calcaires généralement jaunâtres, exploités comme pierres à chaux, à Merina, près de Rufisque, et que l'on retrouve presque sans interruption jusqu'à Joal.

» Si, après cet aperçu général sur la structure du sol, nous revenons sur le niveau phosphaté, nous constaterons qu'il consiste en roches qui, manifestement, ont été modifiées profondément depuis leur dépôt. Le type le plus abondant de beaucoup se présente comme une substance dure et assez fragile, incomplètement attaquable aux acides, dans lesquels ses fragments conservent intégralement leur forme. La silice forme le ciment général de la masse; en certains points, elle s'est même concentrée de façon à constituer des rognons siliceux, d'ailleurs souvent mal délimités et se fondant d'ordinaire peu à peu dans la substance ambiante. Au microscope, on reconnaît d'habitude à la roche une structure presque oolithique, résultant de l'abondance d'ovoïdes plus ou moins gros, très réguliers et consistant surtout en phosphate de chaux. Avec eux, se présentent des rhomboèdres tout pareils à ceux de l'argile siliceuse feuilletée et dont la profusion est vraiment bien singulière; enfin, des vestiges fossiles troués comme des spicules de Spongiaires, des Foraminifères à faciès tertiaire (*ortulina, triloculina, biloculina*, etc.), et parfois aussi des diatomées.

» Malgré la prodigieuse différence d'âge et malgré l'énorme distance kilométrique, on trouve des analogies entre cette roche sénégalaise et certains phosphates exploités maintenant si activement dans les couches dévoniennes du Tennessée. On doit croire que l'imprégnation phosphatique a dû se produire, des deux parts, dans des conditions uniformes. Or, pour ce qui est du Sénégal, je ne puis m'empêcher de rattacher l'abondance du phosphate de chaux, dans le sol stratifié, à la proximité d'un pointement de roche éruptive excessivement riche en apatite. Il s'agit d'un rocher de basalte, situé à Diskoul, c'est-à-dire séparé de Rufisque par une distance de 1200^{m}, et connu dans le pays sous le nom de *Saïssay*. En lame mince, au microscope, l'apatite s'y montre de toutes parts; l'acide chlorhydrique, où la poussière de la roche a séjourné un quart d'heure à chaud, précipite abondamment par le molybdate d'ammoniaque. Un spécimen m'a donné près de 20 pour 100 de phosphate de chaux. N'est-il pas légitime de voir, dans ce pointement, une source possible du phosphate contenu dans le sol? Et ne serait-ce pas un analogue exact des silicifications si fréquentes

des couches au voisinage des filons de quartz? La magnésie, si visible sous la forme de dolomie, pourrait, de son côté, dériver également des laboratoires profonds. »

M. Ch.-V. Zenger adresse un relevé des dépressions barométriques du mois de décembre 1897, comparées aux perturbations solaires et aux passages des essaims périodiques d'étoiles filantes.

La séance est levée à 3 heures trois quarts. J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 28 février 1898.

Journal de Mathématiques pures et appliquées. Cinquième série, publiée par M. Camille Jordan, avec la collaboration de MM. M. Lévy, A. Mannheim, E. Picard, H. Poincaré. Tome troisième. Année 1897, fascicule n° 4. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1897; 1 vol. in-4°.

Revue générale de Botanique, dirigée par M. Gaston Bonnier, Membre de l'Institut, Professeur de Botanique à la Sorbonne. Tome dixième. Livraison du 15 février 1898. Paris, Paul Dupont, 1898; 1 fasc. in-8°.

Le Centenaire du Mètre. Les précurseurs du Système métrique et les mesures internationales, par Jules Michel, Ingénieur en chef, etc. Extrait du *Correspondant.* Paris, L. de Soye et fils, 1898; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. de Lapparent.)

Faune de la Normandie, par Henri Gadeau de Kerville. Fascicule IV. Paris, Baillière et fils, 1897; 1 vol. in-8°.

Physiologie du foie. Recherches expérimentales au moyen des circulations artificielles à travers le foie et le pancréas, par le Dr Frédéric Marty. Paris, J.-B. Baillière et fils; 1 vol. in-8°. (Renvoyé au concours Montyon, Physiologie.)

Bulletin de l'Académie royale de Médecine de Belgique, 4e série. Tome XXII. N° 1. Bruxelles, Hayez, 1898; 1 vol. in-8°.

Sur l'aire des polygones, Mémoires présentés à l'Académie royale des Sciences de Lisbonne, par ANTONIO CABREIRA. Lisbonne, 1897; 1 broch. in-8°.

The astrophysical Journal, an international Review of Spectroscopy and astronomical Physics. January, 1898. Chicago, William Wesley and son; in-8°.

ERRATA.

(Séance du 21 février 1898.)

Note de M. *E. Grimaux,* Sur les dérivés de la cinchonine :

Page 575 et suiv., *au lieu de* mézoquinène, *lire partout* méroquinène.

Note de M. *Edm. Perrier,* Sur la place des Éponges dans la classification, etc. :

Page 582, ligne 3 en remontant, *au lieu de* les animaux, *lisez* ces animaux.
Même page, ligne 2 en remontant, *au lieu de* sécrétion, *lisez* direction.